

NOUVEAU PROGRAMME

Collection dirigée par André Durupthy

Chimie

2e année
MP-MP*- PT-PT*

- Le cours
- De nombreux exercices
- Tous les corrigés





Chimie

2e année MP-MP*-PT-PT*

André DURUPTHY
Professeur en classes préparatoires au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Odile DURUPTHY
Professeur en classes préparatoires au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Jacques ESTIENNE
Maître de conférence à l'université de Provence (Aix- Marseille-I)
Docteur–Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg

Alain JAUBERT
Professeur en classes préparatoires au lycée Thiers à Marseille



Composition et mise en page : *Soft Office*

Maquette intérieure : *S.G. Création et Pascal Plottier*

Maquette de couverture : *Alain Vambacas*

I.S.B.N. 978-2-0118-1760-0



Cet ouvrage est conforme aux nouveaux programmes des classes de seconde année de « Mathématiques et Physique » (**MP et MP***), et « Physique et Technologie » **(PT et PT*)** applicables dès la rentrée 2004.

Ce livre présente l'intégralité du cours de Chimie au programme des filières MP, MP*, PT et PT* ; les parties de cours et les exercices qui ne sont qu'au programme de l'une des deux séries sont clairement indiquées.

Tous les chapitres sont construits sur le même plan :

- Le **cours** expose de façon claire les différents points du programme. De nombreux **exemples** et **applications** permettent une approche concrète et attrayante des diverses notions abordées. Les résultats à retenir sont bien mis en évidence et sont repris en fin de chapitre dans une rubrique intitulée **Ce Qu'il Faut Retenir (C.Q.F.R.)**.

- Les **exercices**, nombreux et variés, permettent une évaluation progressive et approfondie des connaissances et capacités. Souvent extraits d'épreuves de concours, ils sont classés en deux rubriques permettant de tester la compréhension du cours et la solidité des connaissances acquises. Des exercices en rapport avec les travaux pratiques sont également proposés. Tous sont corrigés de façon détaillée en fin d'ouvrage.

- Une **table des potentiels redox standard** et un **index** terminent cet ouvrage.

Cinq chapitres sont consacrés à la **Thermodynamique** et trois aux **Matériaux métalliques**.

- Les quatre premiers chapitres de Thermodynamique développent les *applications des deux Principes de la Thermodynamique à la réaction chimique en système fermé* conduisant à l'étude de *l'équilibre chimique*. En s'appuyant sur de nombreux exemples, les notions de potentiel chimique, d'enthalpie libre, de grandeurs de réactions, d'affinité chimique, de constante d'équilibre, de variance, de déplacement et de rupture d'équilibre sont progressivement introduites et appliquées.

- Le chapitre 5 présente les équilibres liquide-vapeur uniquement au programme des classes de MP et MP*. Les nombreuses applications pratiques de ces équilibres sont présentées dans le cours ou à l'occasion d'exercices.

- L'étude des Matériaux métalliques est l'occasion d'appliquer les notions vues en première partie pour la construction et l'utilisation des *diagrammes d'Ellingham*. Les *diagrammes potentiel-pH* et les *courbes intensité-potentiel* permettent une approche quantitative des réactions électrochimiques se déroulant dans une pile ou un électrolyseur. En classe de PT-PT* ces diagrammes et courbes sont illustrés par la *pyrométallurgie et l'hydrométallurgie du zinc*, alors qu'en classe de MP-MP* c'est l'*utilisation du zinc pour la protection contre la corrosion du fer* qui exploite ces représentations graphiques.

En écrivant ce livre, nous avons souhaité mettre à la disposition des élèves de MP, MP*, PT et PT*, un ouvrage agréable à utiliser, clair et attrayant, leur permettant de préparer avec succès les concours. Nous serions très heureux d'avoir atteint ces objectifs.

Nous tenons à remercier, pour la pertinence de leurs critiques, André Casalot, Didier Cauchy, Christine Foures, Claude Mesnil, Magali Giacino et Thérèse Zobiri.

Nous acceptons bien volontiers les suggestions, remarques et critiques de nos collègues et de leurs étudiants ; par avance, nous les en remercions.

Les auteurs



1 **ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE** 5

2 **GRANDEURS STANDARD** 31

3 **AFFINITÉ CHIMIQUE ; ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE** 54

4 **LOIS DE DÉPLACEMENT DES ÉQUILIBRES** 74

5 **ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR (MP-MP*)** 98

6 **DIAGRAMMES D'ELLINGHAM** 121

7 **DIAGRAMMES POTENTIEL-pH** 159

8 **COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL. APPLICATIONS** 194

CORRIGÉ DES EXERCICES 233

ANNEXE 255

INDEX 256

Enthalpie libre et potentiel chimique

1

Introduction

En première année, l'application du Premier Principe de la Thermodynamique à des systèmes physico-chimiques, sièges de réactions chimiques, nous a permis de déterminer des enthalpies de réactions, des énergies de liaisons, des températures de flamme…

En seconde année, l'application des deux Principes de la Thermodynamique va nous permettre, en plus, de prévoir le sens d'évolution d'un système, de caractériser un état d'équilibre chimique, de déterminer sa composition, d'étudier son déplacement.

Dans ce premier chapitre, après avoir rappelé quelques définitions fondamentales vues en première année, nous définirons et exploiterons l'enthalpie libre G et les potentiels chimiques. Conformément au programme, « on ne fera aucun autre développement sur l'enthalpie libre que ceux permettant de calculer les constantes d'équilibre à partir des grandeurs standard tabulées, et de prévoir les déplacements d'équilibre ». Dans cet esprit, nous limiterons l'étude des mélanges à ceux ayant un ***comportement idéal****.*

OBJECTIFS

- Revoir le vocabulaire afférent à la Thermodynamique et les termes spécifiques à l'étude des systèmes physico-chimiques.
- Connaître la définition de l'enthalpie libre G.
- Savoir exprimer les variations élémentaires des fonctions U, H, et G.
- Connaître l'expression du potentiel chimique pour un constituant gazeux, liquide ou solide d'un mélange idéal, et pour un soluté dans une solution diluée idéale.
- Savoir relier l'enthalpie libre G d'un système aux potentiels chimiques de ses constituants.

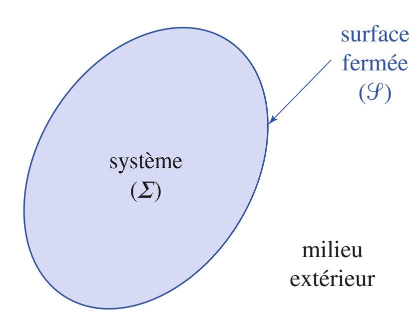
PRÉREQUIS

- Paramètres caractéristiques d'un système physico-chimique (*cf.* 1re *année*).
- Énoncé des Principes de la Thermodynamique (*cf. Physique* 1re *année*).
- Définition et propriétés des fonctions énergie interne U, enthalpie H et entropie S (*cf. Physique* 1re *année*).
- Capacités calorifiques molaires à volume constant ou sous pression constante (*cf.* 1re *année*).
- Fonctions de plusieurs variables (*cf.* 1re *année*).

Quelques rappels

1.1. Système, milieu extérieur

Un **système Σ** est un ensemble de corps appartenant à un domaine de l'espace délimité par une **surface fermée** ($\mathcal{S}$). Ce qui n'appartient pas au système constitue le **milieu extérieur**. La réunion du système et du milieu extérieur forme l'**univers** (*doc.* 1).



Doc. 1. *Système, milieu extérieur, univers.*

Lorsqu'aucun échange de matière et d'énergie n'est possible entre le système et le milieu extérieur, le système est **isolé**. Il est **fermé** lorsque seuls des échanges d'énergie sont possibles, et **ouvert** lorsque la surface ($\mathcal{S}$) est perméable aux échanges de matière et d'énergie (*doc.* 2).

nature du système	nature des transferts avec le milieu extérieur		exemples
	énergie	matière	
isolé	non	non	l'Univers ; une ampoule scellée isolée thermiquement, siège d'une estérification
fermé	oui	non	réacteur clos tel un montage à reflux
ouvert	oui	oui	cellule vivante ; ballon de distillation

◀ **Doc. 2.** *Exemples de systèmes.*

1.2. Grandeur intensive, grandeur extensive

Une *grandeur extensive*, associée à un système, est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière contenue dans ce système.

Mathématiquement, c'est une *fonction homogène, de degré un*, des quantités de matière des constituants présents dans le système.

La masse m, le volume V, la charge électrique q, l'enthalpie H, … sont des grandeurs extensives.

Une *grandeur intensive* est une grandeur indépendante de la quantité de matière considérée. Elle est définie en chaque point d'un système.

La pression p, la température T, le pH, la masse volumique ρ, la concentration c, … sont des grandeurs intensives(*).

Une grandeur intensive est **uniforme** lorsque sa valeur est indépendante du point considéré.

(*) Une grandeur intensive peut être considérée comme le quotient de deux grandeurs extensives se rapportant au même système. Ainsi, la masse volumique est le quotient d'une masse par un volume, le potentiel électrique est le quotient d'une énergie par une charge électrique…

1.3. Phase

Une **phase** est une région dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Un système constitué d'une seule phase est dit **monophasé** ; un système **polyphasé** en comprend plusieurs.

Un mélange de gaz constitue une phase unique(*). Un mélange de deux liquides forme une seule phase si les liquides sont miscibles, et deux dans le cas contraire (*doc.* 3).

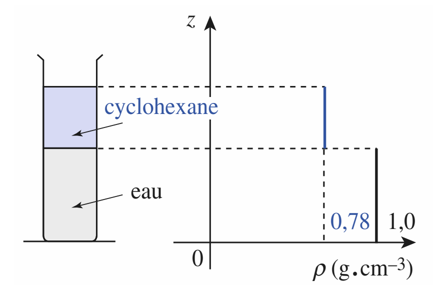
Lorsque toutes les grandeurs intensives caractéristiques d'une phase sont *uniformes*, elle est **homogène** ; dans le cas contraire, elle est **inhomogène** (*doc.* 4). Un système **hétérogène** est constitué de plusieurs phases.

(*) Une colonne de gaz ou de liquide constitue une phase homogène, car bien que sa pression varie avec l'altitude, cette variation est généralement faible par rapport à la pression totale. On néglige donc cette variation et la phase peut être considérée comme homogène.

1.4. Constituant, constituant physico-chimique

On appelle **constituant**, une entité représentée par une formule chimique. Ce peut être un atome, un ion, une molécule, un édifice cristallin. Par exemple, O, O_2, O_3, O^{2-}, Hg, Fe, H_2O et MgO sont des constituants.

Un **constituant physico-chimique** est un constituant dont on a précisé l'état physique ou la phase dans laquelle il se trouve : $O_2(\ell)$ et $O_2(g)$ sont deux constituants physico-chimiques différents.



Doc. 3. *Un mélange d'eau et de cyclohexane présente deux phases : la masse volumique, par exemple, présente une discontinuité à l'interphase.*

1.5. Variables d'état ; fonctions d'état

■ Les **variables d'état** sont des grandeurs extensives ou intensives, indépendantes, dont la connaissance suffit pour définir l'état macroscopique du système. Les grandeurs d'état non choisies comme variables d'état constituent les **fonctions d'état** ; elles se déduisent des variables d'état par des **équations d'état**.

Exemple :
Soit un système formé par une quantité n de gaz supposé parfait à la température T et occupant un volume V. Les grandeurs n, V et T, par exemple, constituent les variables d'état de ce système. La pression p est alors une fonction d'état ; elle est définie par l'équation d'état $p = n . R . T / V$.

■ Les variables sont souvent séparées en deux catégories :

• celles qui sont liées aux conditions choisies par l'expérimentateur ; appelées **variables de contrainte**, elles caractérisent le milieu extérieur ;

• celles qui prennent une valeur particulière en fonction des valeurs des précédentes ; appelées **variables de réponse**, elles définissent l'état du système.

La différentielle d'une fonction d'état *Y* est *exacte* et s'exprime par :

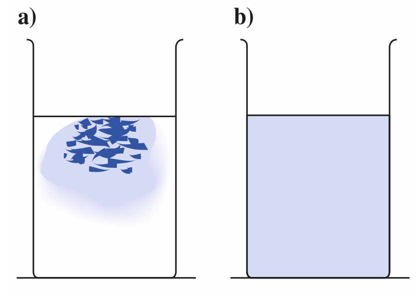
$$\mathrm{d}Y = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial z_i}\right)_{z_{j \neq i}} . \mathrm{d}z_i = \sum_i Y_i . \mathrm{d}z_i \qquad (1.1)$$

en notant $$Y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial z_i}\right)_{z_{j \neq i}}$$

Le fait que dY soit une différentielle exacte se traduit par la relation de Schwarz :

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial z_i \, \partial z_j} = \frac{\partial^2 Y}{\partial z_j \, \partial z_i} \qquad (1.2)$$

soit encore : $$\left(\frac{\partial Y_j}{\partial z_i}\right)_{z_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial z_j}\right)_{z_{k \neq j}} \qquad (1.3)$$



Doc. 4. *Phase homogène et phase inhomogène.*
Laissons tomber une goutte d'encre dans un bécher **(a)** *: le système obtenu constitue une phase* **inhomogène** *(la concentration de l'encre n'est pas la même en tout point).*
Agitons cette solution et laissons reposer **(b)** *: la solution obtenue est une phase* **homogène***.*

1.6. Transformations d'un système

1.6.1. Définitions

Un système subit une **transformation** lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2.

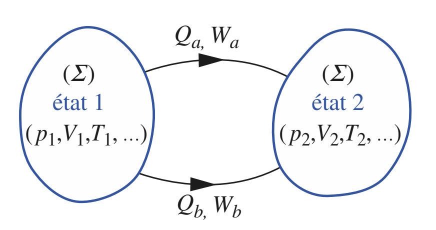
Une transformation est :

- **isobare**, si elle s'effectue sous pression constante ;
- **isotherme**, si elle s'effectue à température constante ;
- **isochore**, si elle s'effectue à volume constant ;
- **adiabatique**, si elle n'est accompagnée d'aucun échange de chaleur entre le système et l'extérieur.

1.6.2. Propriétés

Lorsqu'un système passe d'un état 1 à un état 2, la variation $Y_2 - Y_1$ de la fonction d'état Y est indépendante du chemin suivi lors de la transformation ; elle ne dépend que des états 1 et 2 (*doc.* 5) :

$$Y_2 - Y_1 = Y(\dots z_{i_2}, z_{j_2}, \dots) - Y(\dots z_{i_1}, z_{j_1}, \dots)$$



Doc. 5. *L'énergie interne est une fonction d'état :*

$$\underset{1\to2}{\Delta U(a)} = \underset{1\to2}{\Delta U(b)}$$

mais, généralement :

$$Q_a \neq Q_b \quad \text{et} \quad W_a \neq W_b$$

Les **grandeurs de transfert**, telles que le travail W ou l'énergie thermique Q, ne sont pas des fonctions d'état ; leurs valeurs dépendent non seulement des états 1 et 2, mais aussi de la nature de la transformation considérée. Leurs différentielles, notées δW et δQ, ne sont pas exactes.

1.7. Système en équilibre

■ Un système est en **équilibre** s'il n'est le siège d'aucune transformation(*). Il est alors :

- en **équilibre thermique**, sa température étant la même en tout point ;
- en **équilibre mécanique**, sa pression étant identique en tout point ;
- en **équilibre chimique**, la composition chimique de chacune de ses phases étant uniforme ;
- en **équilibre électrique**, le potentiel électrique étant uniforme.

En conséquence, pour définir **la** pression, **la** température, **le** potentiel électrique et **la** composition chimique des phases d'un système, celui-ci doit être en équilibre.

(*) On dit souvent, dans ce cas, que le système est *en équilibre interne*, car il n'est pas exclu que ce système soit mobile dans un repère donné. Dans la suite de l'exposé, le terme *équilibre* sera pris, sauf indications contraires, dans le sens *équilibre interne*.

■ Une **transformation quasi statique** est une transformation hypothétique constituée par une **suite continue d'états d'équilibre**. Elle est, par définition, **infiniment lente**.

■ Une **transformation réversible** est une transformation quasi statique telle que, si elle est réalisée en sens opposé, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct.

■ Une **transformation irréversible** est une transformation **non réversible**.

Toute transformation réelle est irréversible ; **une transformation réversible constitue un modèle**. Elle est, par nature, **fictive**.

■ Si, en faisant varier certaines contraintes, on réalise une transformation faisant passer un système d'un état 1 à un état 2, et si, en inversant le sens de variation de ces contraintes, on peut réaliser le passage inverse de l'état 2 à l'état 1, la transformation est **renversable**.

Exemple :
À basse température, le dioxyde d'azote NO_2 roux se dimérise en tétraoxyde de diazote N_2O_4 incolore ; en revanche, à haute température, N_2O_4 se dissocie en NO_2.
Souvent on traduit le caractère renversable d'une réaction chimique par une double flèche $\rightleftarrows$. Ainsi, pour l'exemple cité :

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Il sera important, par la suite, de ne pas confondre une transformation *renversable* et une transformation *réversible*. La première peut exister, alors que la seconde n'est qu'un modèle limite d'une transformation réelle vérifiant toutes les conditions de réversibilité.

1.8. États standard d'un constituant

1.8.1. États standard d'un constituant

Les états standard d'un constituant physico-chimique sont des états particuliers choisis conventionnellement. Quel que soit l'état physique du constituant, les états standard correspondent à une pression dite *standard*, notée p^0, avec $p^0 = 1{,}0$ bar $= 1{,}0 \,.\, 10^5$ Pa .

■ À chaque température, correspond un état standard particulier ; il est donc nécessaire de préciser la température pour définir un état standard(*).

(*) Il n'existe pas de température standard.

■ L'état standard, à la température T, d'un gaz, pur ou dans un mélange, est l'état du gaz parfait associé, à la même température T et sous la pression p^0.

■ L'état standard, à la température T, d'un constituant solide ou liquide, pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, dans le même état physique que celui qu'il a dans le mélange, à la même température T et sous la pression p^0.

La notion d'état standard d'un constituant, à la température T, n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable, à cette température. Ainsi, à 25 °C, il est possible de définir l'état standard de l'eau vapeur, de l'eau liquide ou de l'eau solide.

1.8.2. États standard de référence d'un *élément*

L'état standard de référence d'un *élément* à la température *T* est l'état standard du corps simple dans l'état physique le plus stable, à cette température.

Ainsi, à 25 °C sous 1,0 bar, l'état standard de référence de l'élément brome est le dibrome liquide ; à 100 °C sous 1,0 bar, c'est le dibrome vapeur ($\theta^0_{vap}(Br_2) = 58{,}8$ °C).
Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition, sous 1,0 bar, inférieure à 25 °C, l'état de référence est par convention, quelle que soit la température :

• le gaz parfait diatomique pour les éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor, chlore ;
• le gaz parfait monoatomique pour les gaz nobles.

► ***Pour s'entraîner : ex. 1.***

2 L'entropie S

L'entropie est une fonction d'état introduite en première année dans le cours de Physique, lors de la présentation du Deuxième Principe de la Thermodynamique. Rappelons sa définition et précisons quelques propriétés de cette fonction.

2.1. Définition

À tout système Σ, il est possible d'associer une **fonction d'état extensive S**, appelée **entropie**.

■ Lors d'une transformation finie du système Σ d'un état 1 à un état 2, la variation d'entropie du système, $\Delta S_{1\to 2} = S_2 - S_1$, peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$\Delta S_{1\to 2} = (\Delta S_{1\to 2})_e + (\Delta S_{1\to 2})_i = (S_2 - S_1)_e + (S_2 - S_1)_i \qquad (1.4)$$

où :

• $(\Delta S_{1\to 2})_e = (S_2 - S_1)_e$ est l'**entropie de transfert** résultant de transferts d'énergie thermique ou de matière avec l'**e**xtérieur ;
• $(\Delta S_{1\to 2})_i = (S_2 - S_1)_i$ est **l'entropie créée** à l'**i**ntérieur du système à la suite de phénomènes irréversibles internes.

$(\Delta S_{1\to 2})_e$ et $(\Delta S_{1\to 2})_i$ dépendent toutes deux du système et de la nature de la transformation.

■ Pour une transformation élémentaire(*) :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i \qquad (1.5)$$

(*) Ces variations élémentaires peuvent aussi être notées :

$$\delta_e S \text{ et } \delta_i S$$

Alors :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

2.2. Propriétés

2.2.1. Non conservation de l'entropie

L'entropie créée au sein d'un système est toujours positive ou nulle. Ainsi :
• pour une transformation élémentaire : $\delta S_i \geqslant 0$
• pour une transformation finie : $(S_2 - S_1)_i \geqslant 0$

La création d'entropie au sein du système est due aux phénomènes irréversibles qui accompagnent la transformation.

Lors d'une transformation réversible, donc fictive, le système est à tout instant en équilibre, alors : $\delta S_i = 0$ et $(S_2 - S_1)_i = 0$

En revanche, pour une transformation réelle, donc irréversible, l'entropie créée est strictement positive, alors : $\delta S_i > 0$ et $(S_2 - S_1)_i > 0$

2.2.2. Relation entre énergie thermique transférée et entropie

Soit un système fermé subissant une transformation élémentaire monotherme(**) à la température T, au cours de laquelle s'effectue un transfert thermique δQ_e entre le milieu extérieur et le système. L'entropie de transfert δS_e accompagnant cette transformation s'écrit :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T} \qquad (1.6)$$

(**) *Transformation monotherme :* transformation au cours de laquelle le système n'échange de l'énergie thermique qu'avec une seule source à la température T.

Dans le cas d'un système évoluant en relation avec k sources de d'énergie thermique, il faut faire la somme de tous les termes δS_k.

2.3. Variation d'entropie pour un système fermé

2.3.1. Cas d'une transformation réversible

■ Pour une transformation réversible (donc fictive) : $\delta S_i = 0$

alors : $$dS = \delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \quad \textbf{(1.7)}$$

où $\delta Q_{rév}$ est l'énergie thermique transférée entre le milieu extérieur et le système au cours de cette transformation réversible.

■ Pour une transformation finie réversible entre les états 1 et 2 :

$$\Delta S_{1\to 2} = (S_2 - S_1) = \int_1^2 \delta S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} \quad \textbf{(1.8)}$$

Lorsque, de plus, la transformation est isotherme :

$$\Delta S_{1\to 2} = \frac{1}{T} \cdot \int_1^2 \delta Q_{rév} = \frac{Q_{rév 1\to 2}}{T} \quad \textbf{(1.9)}$$

Ce cas est, en particulier, celui des réactions de changement d'état ou de changement de phase d'un corps pur sous pression constante, que nous supposerons suffisamment lentes pour être assimilées à des transformations réversibles.

$$\Delta S_{\text{changement d'état}} = \frac{Q_{\text{changement d'état}}}{T_{\text{changement d'état}}} = \frac{\Delta H_{\text{changement d'état}}}{T_{\text{changement d'état}}} \quad \textbf{(1.10)}$$

Exemple : Pour une mole d'eau pure à 100 °C sous un bar,

$$Q_{vap}(H_2O) = \Delta_{vap}H^0_m(H_2O) = 40{,}65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'où :

$$\Delta_{vap}S^0_m(H_2O) = \frac{\Delta_{vap} H^0_m(H_2O)}{T_{vap}(H_2O)} = \frac{40{,}65 \cdot 10^3}{373{,}1} = 109{,}0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les relations vues en première année et rappelées au *document* 6 permettent de calculer $\Delta S_{1\to 2}$ dans quelques cas simples.

2.3.2. Cas d'une transformation irréversible

Pour toute transformation élémentaire :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i$$

Pour une transformation irréversible monotherme :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \quad \text{et} \quad \delta S_i > 0$$

La combinaison de ces trois relations conduit à l'inégalité :

$$dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \quad \textbf{(1.11)}$$

Pour une transformation monotherme finie :

$$S_2 - S_1 > \frac{Q_{irrév}}{T} \quad \textbf{(1.12)}$$

Les relations **(1.11)** et **(1.12)** constituent les inégalités de Clausius.

■ Énergie interne U telle que :
$\Delta U_{1\to 2} = Q_{1\to 2} + W_{1\to 2}$
et : $dU = \delta Q + \delta W$

■ Enthalpie H, définie par :
$H = U + pV$
et : $dH = dU + p dV + V dp$

■ Transfert d'énergie thermique entre le système et le milieu extérieur au cours d'une transformation élémentaire :
- pour une transformation isochore :
$\delta Q_V = dU = n \cdot C_V \cdot dT$
- pour une transformation isobare :
$\delta Q_p = dH = n \cdot C_p \cdot dT$

Doc. 6. *Énergie interne, enthalpie et transfert d'énergie thermique élémentaires.*

Comparons les relations (I.9) et (I.12) établies toutes deux à la température T :

$$\frac{Q_{\text{rév}}}{T} > \frac{Q_{\text{irrév}}}{T}$$

Pour une transformation monotherme, entre deux états donnés à la température T, le transfert d'énergie thermique est maximal lorsque la transformation est réversible :

$$Q_{\text{rév}} > Q_{\text{irrév}} \qquad \text{(I.13)}$$

2.4. Variation d'entropie pour un système isolé

Lorsque le système est isolé : $\delta Q = 0$, la transformation est *adiabatique*. L'entropie de transfert est nulle :

$$\delta S_e = 0 \quad \text{et} \quad dS = \delta S_i$$

Lorsque la transformation est réversible, $\delta S_i = 0$, donc $dS = 0$. L'entropie du système reste constante, on dit qu'elle se **conserve** :

Une transformation adiabatique réversible est isentropique.

Si la transformation est irréversible, $\delta S_i > 0$ et $dS > 0$: l'entropie du système croît.

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître dans une transformation réelle, donc irréversible.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final. C'est ainsi qu'il suffit, pour calculer la variation d'entropie d'un système au cours d'une transformation irréversible, d'imaginer une suite de transformations réversibles permettant de faire passer le système du même état initial au même état final.

état physique	S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})
I_2(s)	116,1
I_2(ℓ)	150,9
I_2(g)	260,6

Doc. 7. *Entropie standard absolue du diiode en fonction de son état physique à* 298 K.

2.5. Troisième Principe de la Thermodynamique

La Thermodynamique statistique montre qu'une **augmentation de l'entropie d'un système traduit un accroissement de son désordre** (*doc.* 7).

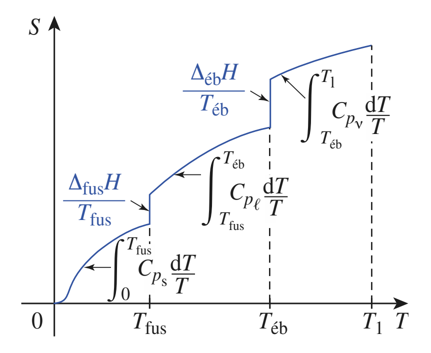
L'entropie d'un corps pur croît lorsque, à pression constante, la température s'élève. L'origine des entropies a été prise à 0 K, comme l'énonce le Principe de Nernst ou Troisième Principe de la Thermodynamique.

L'entropie de tous les corps purs parfaitement cristallisés est nulle à la température de 0 K :

$$\lim_{T \to 0} (S_s(T)) = 0$$

Le Troisième Principe permet donc de déterminer l'entropie d'un corps pur à toute température : on parle alors d'**entropie absolue** (*doc.* 8).

Rappelons qu'en revanche, il est impossible de définir l'enthalpie ou l'énergie interne d'un corps pur de manière absolue ; on ne sait définir que des variations d'enthalpie ou des variations d'énergie interne.



Doc. 8. *Entropie absolue d'un corps pur en fonction de la température : les discontinuités correspondent aux changements d'état physique.*

3 L'enthalpie libre ou fonction de Gibbs G

3.1. Définition

L'**enthalpie libre** G ou *fonction de Gibbs*, est une fonction d'état, homogène à une énergie, définie par :

$$G = H - T.S \quad \textbf{(I.14)}$$

On définit aussi l'**énergie libre**, ou fonction de Helmholtz, souvent notée F, par la relation :

$$F = U - T.S$$

G, comme H et S, est une grandeur extensive et sa différentielle est exacte.

3.2. Expression différentielle ; conséquences

Considérons une transformation élémentaire, **réversible**, d'un système fermé, sans réaction physico-chimique au cours de laquelle le seul travail mis en jeu est celui des forces de pression. Dans ces conditions :

$$\delta W = -p.\mathrm{d}V \quad \text{et} \quad \delta S_i = 0$$

$$\mathrm{d}S = \delta S_e + \delta S_i = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}, \quad \text{soit} \quad \delta Q = T.\mathrm{d}S$$

d'où :

$$\mathbf{d}U = \delta W + \delta Q = T.\mathbf{d}S - p.\mathbf{d}V \quad \textbf{(I.15)}$$

Écrivons la différentielle de G, soit dG, pour cette transformation :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(T.S)$$

soit :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(p.V) - \mathrm{d}(T.S)$$

À l'aide de **(I.15)** :

$$\mathrm{d}G = T.\mathrm{d}S - p.\mathrm{d}V + p.\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p - T.\mathrm{d}S - S.\mathrm{d}T$$

soit :

$$\mathbf{d}G = -S.\mathbf{d}T + V.\mathbf{d}p \quad \textbf{(I.16)}$$

Cette relation a été établie en considérant une transformation réversible. Mais, G étant une fonction d'état, la relation **(I.16)** est également applicable à toute transformation irréversible partant du même état initial et aboutissant au même état final que la transformation réversible. Il en est de même pour la relation **(I.15)**.

dG étant une différentielle exacte, il résulte de la relation **(I.16)**, les deux relations suivantes très importantes par la suite :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \textbf{(I.17)} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \textbf{(I.18)}$$

Pour le système étudié, l'enthalpie libre G est fonction des variables p et T :

$$\mathbf{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.\mathbf{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.\mathbf{d}T \quad \textbf{(I.19)}$$

3.3. Relation de Gibbs-Helmholtz

Par définition : $G = H - T.S$, soit : $H = G + T.S$;

or, d'après la relation **(I.18)** : $$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

d'où : $$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{(I.20)}$$

En divisant chaque terme par T^2 et en remarquant que :

$$\frac{G}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p$$

on obtient la **relation de Gibbs-Helmholtz** :

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \qquad \textbf{(I.21)}$$

Cette relation qui permet, par exemple, de calculer l'enthalpie $H(T)$ d'un système connaissant son enthalpie libre $G(T)$ (*cf. chap.* 2), nous permettra également, au *chapitre* 3, d'établir la relation de Van't Hoff.

3.4. Conditions d'évolution d'un système

Considérons, à présent, une transformation élémentaire **réversible ou non**, **isobare** et **isotherme**, d'un système fermé. Nous envisagerons uniquement le cas où le travail susceptible d'être échangé avec l'extérieur est celui des forces de pression. Dans ces conditions :

$$\delta W = -p.\mathrm{d}V$$
$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(T.S) = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(p.V) - \mathrm{d}(T.S)$$

Puisque la transformation est isotherme ($\mathrm{d}T = 0$) et isobare ($\mathrm{d}p = 0$) :

$$\mathrm{d}G_{T,\,p} = \delta Q - T.\mathrm{d}S \qquad \textbf{(I.22)}$$

La relation **(I.11)** permet alors d'écrire :

$$\delta Q \leqslant T.\mathrm{d}S \qquad \textbf{(I.23)}$$

La combinaison des relations **(I.22)** et **(I.23)** conduit à :

$$\mathrm{d}G_{T,\,p} \leqslant 0 \qquad \textbf{(I.24)}$$

■ L'enthalpie libre d'un système n'échangeant avec l'extérieur que de l'énergie thermique et du travail dû aux forces de pression, ne peut que diminuer lors d'une transformation irréversible, isobare et isotherme. Donc :

La condition d'évolution *spontanée*(*) d'un système est :

$$\mathrm{d}G_{T,\,p} < 0 \qquad \textbf{(I.25)}$$

(*) *Spontanée* : qui se produit de soi-même, sans intervention extérieure.
Dictionnaire *Larousse*.

■ Lorsque $\mathrm{d}G_{T,\,p} = 0$, soit le système évolue de façon isobare, isotherme et réversible, ce qui n'est pas le cas d'une transformation réelle, soit le système n'évolue plus, il est alors en équilibre. Donc :

La condition d'équilibre d'un système est :

$$\mathrm{d}G_{T,\,p} = 0 \qquad \textbf{(I.26)}$$

À l'équilibre, *G* est minimum.

4 Le potentiel chimique

Le potentiel chimique est un exemple de grandeur molaire partielle ; précisons cette notion.

4.1. Grandeurs molaires partielles

4.1.1. Le volume molaire partiel

■ À 20 °C et sous 1 bar, le volume molaire du méthanol **pur** CH_3OH, noté V_m^{*}(*), est $V_m^{*} = 40{,}5\ cm^3 . mol^{-1}$.

Considérons un mélange eau-méthanol contenant 800 mol d'eau et 200 mol de méthanol ; sa fraction molaire(**) en méthanol est donc égale à 0,20.

À 20 °C et sous 1 bar, ajoutons une mole de méthanol et agitons. La fraction molaire du méthanol n'a pratiquement pas changé ($x_{MeOH} = 201 / 1\,001 \approx 0{,}20$). En revanche, nous constatons que le volume du mélange croît de $37{,}7\ cm^3$. Cette augmentation de volume par mole de méthanol ajoutée est appelée **volume molaire partiel** du méthanol dans le mélange considéré :

$$V_m(\text{MeOH} ; x_{MeOH} = 0{,}2) = 37{,}7\ cm^3 . mol^{-1}$$

Si nous recommençons l'expérience avec un mélange contenant 600 mol d'eau et 400 mol de méthanol, soit $x_{MeOH} = 0{,}40$, l'augmentation de volume observée est alors de $39\ cm^3$. Le volume molaire partiel n'est donc pas une grandeur seulement liée à la nature de la substance.

À température et pression données, le volume molaire partiel d'un constituant liquide, dans un mélange, dépend de la composition du mélange considéré(***).

■ Dans les deux expériences ci-dessus :

$$V_m(\text{MeOH}) = \frac{\Delta V(\text{mélange})}{\Delta n(\text{MeOH})}$$

avec $\Delta n(\text{MeOH}) = 1{,}00$ mol.

Si, à présent, on envisage une expérience au cours de laquelle le volume du mélange croît de dV, lors de l'ajout, à **pression et température constantes**, d'une quantité dn de méthanol, nous écrirons :

$$V_m(\text{MeOH}) = \frac{dV}{d\,n(\text{MeOH})}$$

Cette relation indique que, quelle que soit la valeur de x_{MeOH}, le volume molaire du méthanol peut se définir par :

$$V_m(\text{MeOH}) = \left(\frac{\partial V}{\partial n(\text{MeOH})}\right)_{T,\,p,\,n_{eau}}$$

Le fait que le volume molaire d'un corps ne soit pas le même, lorsqu'il est pur ou dans un mélange, est dû aux interactions intermoléculaires qui y sont différentes.

Un **mélange idéal est un mélange dans lequel**, par hypothèse, **les interactions intermoléculaires sont négligeables**. Dans un mélange idéal, le volume molaire partiel V_m d'un constituant est égal au volume molaire V_m^{*} du corps pur.

Dans un mélange idéal : $V_m^{*} = V_m$

Remarque : Le volume molaire d'un constituant dépend non seulement de sa fraction molaire, mais aussi de la nature des autres constituants présents dans le mélange.

(*) Conventionnellement, l'**astérisque** * en exposant indique que la grandeur se rapporte à un **corps pur**. Cependant, en pratique, cet astérisque n'est mentionné que s'il risque d'y avoir confusion.

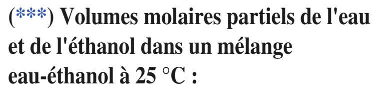
L'indice m indique qu'il s'agit d'une grandeur molaire.

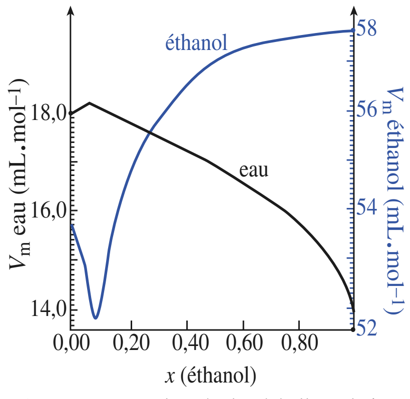
(**) • La fraction molaire d'un constituant B_i dans un système monophasé est égale au quotient de la quantité de matière de ce constituant par la quantité de matière totale de la phase considérée :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k}$$

• On définit aussi la fraction massique de B_i ; elle est égale au quotient de la masse de B_i par la masse totale de la phase :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_k m_k}$$


(***) Volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol dans un mélange eau-éthanol à 25 °C :



Attention : en ordonnée, les échelles relatives aux deux volumes molaires sont différentes.

4.1.2. Généralisation

Pour toute grandeur extensive Y, la grandeur molaire partielle relative au constituant B_i du système, notée $Y_{m,i}$, est égale à la dérivée de Y par rapport à n_i, les variables p, T, et n_j ($j \neq i$) étant bloquées :

$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \quad (I.27)$$

• $Y_{m,i}$ est une grandeur intensive qui dépend de la température, de la pression et de la composition du système.
• Généralement, la grandeur molaire partielle $Y_{m,i}$ diffère de celle du corps pur $Y^*_{m,i}$. Lorsque ces deux grandeurs sont égales pour le volume V, l'énergie interne U et l'enthalpie H, le **mélange** est dit **idéal**(*).

(*) Seuls les mélanges idéaux sont au programme. Aussi, par la suite, écrirons-nous pour V, U et H :

$$Y_{m,i} = Y^*_{m,i}$$

mais nous n'oublierons pas qu'il s'agit d'un modèle qui ne donne des résultats satisfaisants que si les interactions intermoléculaires entre les constituants du mélange sont faibles.

En revanche, même dans un mélange idéal :

$$S_{m,i} \neq S^*_{m,i} \quad et \quad G_{m,i} \neq G^*_{m,i}$$

4.1.3. Relation entre Y et $Y_{m,i}$

Considérons un système formé de k constituants et notons n_i la quantité du constituant B_i. Soit $Y(T, p, \dots n_i, \dots n_j, \dots)$ une grandeur extensive de ce système. Pour ce système :

$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y(T, p, \dots n_i, n_j, \dots)}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \quad (I.28)$$

Considérons, à présent, un système formé à la même température et à la même pression des mêmes N constituants, et soit λn_i (avec λ réel positif), la quantité du constituant B_i. Y est à présent fonction de T, p et λn_i ; Y étant extensive, elle s'écrit :

$$Y(T, p, \dots \lambda n_i, \lambda n_j, \dots) = \lambda . Y(T, p, \dots n_i, n_j, \dots) \quad (I.29)$$

Y_i se définit aussi par :

$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y(T, p, \dots \lambda n_i, \lambda n_j, \dots)}{\partial \lambda n_i}\right)_{T,p,\lambda n_{j\neq i}} \quad (I.30)$$

Dérivons les deux membres de l'expression **(I.29)** par rapport à λ, **tous les autres paramètres étant bloqués**.

• La dérivation du membre de gauche donne :

$$\left(\frac{\partial Y(T, p, \dots \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda}\right)_{T,p,n_i} = \sum_i \left(\frac{\partial Y(T, p, \dots \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda n_i}\right)_{T,p,\lambda n_{j\neq i}} . \left(\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda}\right)_{n_i}$$

$$= \sum_i \left(\frac{\partial Y(T, p, \dots \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda n_i}\right)_{T,p,\lambda n_{j\neq i}} . n_i \quad (I.31)$$

À l'aide de la relation **(I.30)**, il vient :

$$\left(\frac{\partial Y(T, p, \dots \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda}\right)_{T,p,n_i} = \sum_i n_i . Y_{m,i} \quad (I.32)$$

• La dérivée du membre de droite s'écrit :

$$\left(\frac{\partial(\lambda . Y(T, p, \dots n_i, \dots))}{\partial \lambda}\right)_{T,p,n_i} = Y(T, p, \dots n_i, \dots) \quad (I.33)$$

Les expressions **(I.32)** et **(I.33)** sont égales, d'où la relation(**) :

$$\boldsymbol{Y(T, p, \dots n_i, \dots) = \sum_i n_i . Y_{m,i}} \quad (I.34)$$

(**) La relation **(I.34)** est à connaître, cependant sa démonstration n'est pas exigible aux concours.

Cette relation est connue en Mathématiques comme l'**identité d'Euler** pour les fonctions homogènes de degré 1.

► *Pour s'entraîner : ex. 3 et 9.*

4.2. Définition du potentiel chimique

Considérons un système monophasé formé des constituants $B_1, B_2, \dots B_i, \dots B_n$ à la température T et sous une pression p. Soit respectivement $n_1, n_2, \dots n_i, \dots n_n$, les quantités des constituants $B_1, B_2, \dots B_i, \dots B_n$.

L'enthalpie libre est une fonction d'état ; pour ce système, c'est une fonction de $T, p, n_1, n_2, n_3, \dots n_i, \dots n_n$. Aussi la noterons-nous :

$$G(T, p, n_1, n_2, \dots n_i, \dots n_n)$$

Sa différentielle s'écrit :

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\, n_i} . \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\, n_i} . \mathrm{d}p + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\, T,\, n_{j \neq i}} . \mathrm{d}n_i \qquad \textbf{(I.35)}$$

Par définition, le potentiel chimique μ_i du constituant B_i est son enthalpie libre molaire partielle $G_{m,i}$:

$$\mu_i = G_{m,i} = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\, T,\, n_{j \neq i}} \qquad \textbf{(I.36)}$$

μ_i est une grandeur intensive ; elle s'exprime généralement en $\mathrm{J.mol^{-1}}$ ou en $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

En utilisant les relations **(I.17)**, **(I.18)** et **(I.36)**, l'expression **(I.35)** se réécrit :

$$\mathbf{d}G = -S.\mathbf{d}T + V.\mathbf{d}p + \sum_i \mu_i.\mathbf{d}n_i \qquad \textbf{(I.37)}$$

L'expression **(I.37)** contient un terme de plus que l'expression **(I.16)** ; ce terme supplémentaire, $\sum_i \mu_i . \mathrm{d}n_i$, traduit l'évolution élémentaire de la fonction G par suite de la modification de la composition du système. Cette modification peut résulter d'un transfert de matière ou de l'existence d'une réaction chimique au sein du système.

L'application de l'identité d'Euler **(I.34)** à l'enthalpie libre conduit à l'égalité :

$$G = \sum_i n_i . \mu_i \qquad \textbf{(I.38)}$$

4.3. Variation du potentiel chimique avec la température et la pression

4.3.1. Influence de la température

Considérons la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la température et utilisons la définition du potentiel chimique et la relation de Schwarz **(I.2)** :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n_i,\, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}}\right)_{p,\, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\, n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}}$$

D'après la relation **(I.18)** : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\, n_i} = -S$

d'où : $$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n_i,\, n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}}$$

D'après la relation (I.27), cette dernière expression définit l'entropie molaire partielle du constituant B_i :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}} = S_{m,\, i}$$

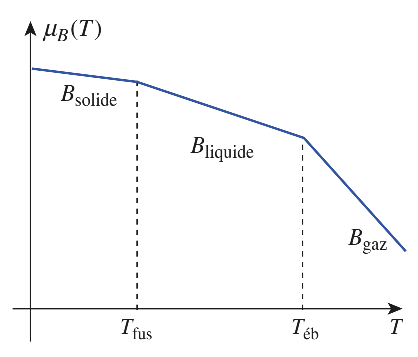
d'où :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n_i,\, n_j} = -\, S_{m,\, i} \qquad \textbf{(I.39)}$$

Pour un corps pur :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\, S^*_m \qquad \textbf{(I.40)}$$

Le *document* 9 met en évidence l'influence de la température sur le potentiel chimique d'un constituant : celle-ci est importante quelle que soit la phase considérée.



Doc. 9. *Allure de l'évolution du potentiel chimique d'un corps pur en fonction de la température sous pression constante.*

4.3.2. Influence de la pression

Considérons la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la pression et utilisons à nouveau la définition du potentiel chimique et la relation de Schwarz (I.2).

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\, n_i\, ,\, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}}\right)_{T,\, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\, n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}}$$

D'après la relation (I.17) :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\, n_i\, ,\, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}}$$

D'après la relation (I.27), cette dernière expression définit le volume molaire partiel du constituant B_i :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}} = V_{m,\, i}$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\, n_i,\, n_j} = V_{m,\, i} \qquad \textbf{(I.41)}$$

Pour un corps pur :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V^*_m \qquad \textbf{(I.42)}$$

L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant n'est importante que pour les gaz. Elle est généralement négligeable pour les solides et les liquides, car leur volume molaire est toujours très faible (*doc.* 10) et elle sera négligée par la suite.

corps	état physique	$V^*_{m,\, i}$ $(L.mol^{-1})$
CO_2	gaz	24,8
	liquide	$40{,}0.10^{-3}$
	solide	$28{,}0.10^{-3}$
H_2O	gaz	24,8
	liquide	$18{,}0.10^{-3}$
	solide	$19{,}6.10^{-3}$

Doc. 10. *Volumes molaires de quelques corps purs à* 298 K *sous* 1 bar. *Les volumes molaires partiels sont généralement voisins de ceux des corps purs. Pour les gaz, le volume indiqué est celui du gaz supposé parfait* (*pour* CO_2 : V^*_m (*réel*) = 22,3 L.mol^{-1}).

4.3.3. Potentiel chimique d'un corps pur

Pour un corps pur, le potentiel chimique n'est fonction que de la température et de la pression, soit $\mu(p, T)$. L'expression de la différentielle $d\mu(p, T)$ s'écrit :

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_T . dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T . dp$$

soit, en introduisant les relations (I.40) et (I.42) :

$$d\mu = -\, S^*_m . dT + V^*_m . dp \qquad \textbf{(I.43)}$$

4.4. Expression du potentiel chimique par un gaz parfait

4.4.1. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

Pour un corps pur :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V^*_m$$

L'équation d'état du gaz parfait donne $V_m^* = RT/p$. L'expression du potentiel chimique, à la température T, s'obtient en intégrant la relation :

$$d\mu(T, p) = V_m^* . dp = RT . \frac{dp}{p}$$

entre la pression p du gaz et la pression de référence $p^0 = 1{,}0$ bar à température constante T(*) :

$$\mu(T, p) - \mu(T, p^0) = \int_{p^0}^{p} d\mu(T, \wp) = \int_{p^0}^{p} V_m^* . d\wp = RT . \int_{p^0}^{p} \frac{d\wp}{\wp}$$

(*) La lettre $\wp$ représente ici la variable pression afin de distinguer la variable et la borne d'intégration notée p.

soit : $$\mu(T, p) = \mu(T, p^0) + RT . \ln \frac{p}{p^0}$$

En notant $\boldsymbol{\mu^0(T)}$, le **potentiel chimique standard du gaz parfait pur**(**), c'est-à-dire sous la pression $p^0 = 1{,}0$ bar et à la température T, $\mu(T, p)$ s'écrit :

$$\boldsymbol{\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT . \ln \frac{p}{p^0}} \qquad \textbf{(I.44)}$$

(**) Dans certains énoncés, le potentiel chimique standard de tout corps simple dans son état de référence est, par convention, pris nul à 298 K. Cette convention qui confond potentiel chimique et enthalpie libre de formation est vivement déconseillée ; nous reviendrons sur ce point au *paragraphe* 5.3.3. du *chapitre* 2.

Le rapport sans dimension $\frac{p}{p^0}$ est appelé **activité *a*** du gaz parfait considéré :

$$\boldsymbol{\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT . \ln a} \qquad \textbf{(I.45)}$$

4.4.2. Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange

Le potentiel chimique $\mu_i(T, p_i)$ d'un constituant gazeux B_i, dans un mélange de gaz parfaits à la température T sous une pression totale p, s'écrit :

$$\boldsymbol{\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT . \ln \frac{p_i}{p^0}} \qquad \textbf{(I.46)}$$

où p_i est la pression partielle(***) du gaz B_i dans le mélange et $\mu_i^0(T)$ son potentiel chimique standard à la température T.

En notant $a_i = \frac{p_i}{p^0}$, *l'activité* du gaz B_i dans le mélange, l'expression **(I.46)** se réécrit :

$$\boldsymbol{\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT . \ln a_i} \qquad \textbf{(I.47)}$$

Dans un mélange de gaz parfaits : $p_i = x_i . p$, où x_i est la fraction molaire du constituant B_i dans le mélange gazeux. L'expression **(I.46)** peut aussi s'écrire :

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT . \ln \frac{p}{p^0} + RT \ln x_i$$

soit : $$\boldsymbol{\mu_i(T, p_i) = \mu_i^*(T, p) + RT . \ln x_i} \qquad \textbf{(I.48)}$$

en notant $\mu_i^*(T, p)$ le potentiel chimique du constituant B_i pur sous la pression p à la température T.

(***) Dans un mélange de gaz parfaits :

- $p = \sum_i p_i$
- $p_i = n_i . R . T$
- $p = n . R . T$

d'où : $$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

soit : $$p_i = \frac{n_i}{n} . p = x_i . p$$

Application 1

Grandeurs de mélange

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques.

Le premier contient 2,0 mol *de dihydrogène* (*noté* 1 *par la suite*) *sous* 3,0 bar *à* 25 °C *et le second* 3,0 mol *d'argon* (*noté* 2 *par la suite*) *sous* 4,5 bar *à* 25 °C, *ces deux gaz étant supposés parfaits.*

On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir.

1) *Quelle est la température finale ?*
2) *Pour une fonction d'état X, on appelle* ***grandeur de mélange*** *la différence :*

$$\Delta_{mix}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$$

Déterminer $\Delta_{mix}H$, $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}S$. *Conclure.*

1) Les deux gaz étant assimilés à des gaz parfaits et étant initialement à la même température, ils y restent, d'où :

$$\boldsymbol{\theta_{fin} = 25\ °C}$$

2) • L'enthalpie des gaz parfaits ne dépendant que de la température et celle-ci restant constante, l'enthalpie de mélange est nulle : $\boldsymbol{\Delta_{mix}H = 0}$

• Pour exprimer $\Delta_{mix}G$, nous allons exprimer :

$$G_{in} = G_{\text{avant mélange}} \text{ et } G_{fin} = G_{\text{après mélange}}$$

en utilisant les relations **(I.38)** et **(I.46)** :

$$G_{in} = n_1 . \mu_{1in} + n_2 . \mu_{2in}$$

soit : $G_{in} = n_1 . \left(\mu_1^0 + RT . \ln\left(\frac{p_1}{p^0}\right)_{in}\right) + n_2 . \left(\mu_2^0 + RT . \ln\left(\frac{p_2}{p^0}\right)_{in}\right)$

$$G_{fin} = n_1 . \mu_{1fin} + n_2 . \mu_{2fin}$$

soit : $G_{fin} = n_1 . \left(\mu_1^0 + RT . \ln\left(\frac{p_1}{p^0}\right)_{in}\right) + n_2 . \left(\mu_2^0 + RT . \ln\left(\frac{p_2}{p^0}\right)_{in}\right)$

Par définition : $\Delta_{mix}G = G_{fin} - G_{in}$

d'où :

$$\Delta_{mix}G = \left(n_1 . RT . \ln\left(\frac{p_1}{p^0}\right)_{fin} + n_2 . RT . \ln\left(\frac{p_2}{p^0}\right)_{fin}\right) - \left(n_1 . RT . \ln\left(\frac{p_1}{p^0}\right)_{in} + n_2 . RT . \ln\left(\frac{p_2}{p^0}\right)_{in}\right)$$

soit :

$$\Delta_{mix}G = n_1 . RT . \ln\frac{p_{1\,fin}}{p_{1\,in}} + n_2 . RT . \ln\frac{p_{2\,fin}}{p_{2\,in}}$$

Le volume final étant le double de celui de chaque compartiment :

$$p_{1fin} = p_{1in}/2 \quad \text{et} \quad p_{2fin} = p_{2in}/2$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_{mix}G = -(n_1 + n_2) . RT . \ln 2 = -8{,}59\ \text{kJ}}$

• Par définition : $\Delta_{mix}S = S_{fin} - S_{in}$

D'après la relation **(I.18)** :

$$S_{fin} = -\left(\frac{\partial G_{fin}}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad S_{in} = -\left(\frac{\partial G_{in}}{\partial T}\right)_p$$

d'où :

$$\Delta_{mix}S = -\left(\frac{\partial (G_{fin} - G_{in})}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_{mix}S = -\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T}$$

soit : $\boldsymbol{\Delta_{mix}S = (n_1 + n_2) . R . \ln 2 = 28{,}8\ \text{J} . \text{K}^{-1}}$

$\Delta_{mix}S$ est positif, car la transformation étudiée est irréversible (ici $(\Delta_{mix}S) = (\Delta S)_i$) et le système isolé. On vérifie, de plus, que :

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + T . \Delta_{mix}S = 0$$

► *Pour s'entraîner : ex. 4.*

4.5. Expression du potentiel chimique pour un solide ou un liquide pur

Par analogie avec les gaz, nous écrirons, pour tout corps pur condensé :

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT . \ln \boldsymbol{a} \qquad \textbf{(I.49)}$$

en notant $\mu^0(T)$, le **potentiel chimique standard** du corps condensé pur sous la pression $p^0 = 1{,}0$ bar à la température T, et $\boldsymbol{a}$, son **activité** à cette température sous une pression p. Évaluons le terme $RT . \ln \boldsymbol{a}$; pour tout corps pur (*cf.* **I.42**) :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m^*(T, p)$$

soit :

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + \int_{p^0}^{p} V_m^* . d\not{p} \qquad \textbf{(I.50)}$$

En identifiant les relations **(I.49)** et **(I.50)**, il vient :

$$RT . \ln \boldsymbol{a} = \int_{p^0}^{p} V_m^* . d\not{p} \qquad \textbf{(I.51)}$$

Pour une phase condensée, le volume molaire varie peu avec la pression, d'où :

$$RT \,.\, \ln \boldsymbol{a} \approx V_m^* \,.\, \int_{p^0}^{p} \mathrm{d}\not{p} \approx V_m^* \, (p - p^0) \qquad \textbf{(I.52)}$$

Calculons $RT \,.\, \ln \boldsymbol{a}$ pour l'eau liquide à 25 °C, avec :

$$V_m = 18 \text{ cm}^3 \,.\, \text{mol}^{-1} = 18 \,.\, 10^{-6} \text{ m}^3 \,.\, \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad p = 11 \text{ bar} = 11 \,.\, 10^5 \text{ Pa}$$

$$RT \,.\, \ln \boldsymbol{a} \approx V_m (p - p^0) \approx 18 \,.\, 10^{-6} \,.\, 10 \,.\, 10^5 = 18 \text{ J} \,.\, \text{mol}^{-1}$$

Le terme $RT \,.\, \ln a$ sera négligé par la suite.

Ce résultat est général :

Pour un corps pur condensé, le potentiel chimique, à la température T, sous une pression p, peut généralement être confondu avec le potentiel chimique standard de ce corps à la même température :

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \,.\, \ln a = \mu^0(T) + \int_{p^0}^{p} V_m(T, \not{p}) \,.\, \mathrm{d}\not{p} \approx \mu^0(T) \qquad \textbf{(I.53)}$$

L'activité a d'un corps pur, seul dans sa phase, est alors égale à 1,0.

4.6. Expression du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange solide ou liquide idéal

Pour les solides et les liquides, un mélange idéal est aux mélanges réels ce que le gaz parfait est aux gaz réels : c'est un modèle correspondant à un cas limite. La définition d'un mélange idéal découle de cette analogie (*cf.* **I.48**).

Un mélange est idéal si, pour tout constituant B_i, le potentiel chimique $\mu_i(T, p)$, sous une pression p à la température T, est relié à la fraction molaire x_i et au potentiel chimique du constituant B_i, $\mu_i^*(T, p)$, pur pris dans les mêmes conditions, par la relation :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \,.\, \ln x_i \qquad \textbf{(I.54)}$$

Précisons la valeur de $\mu_i^*(T, p)$; d'après la relation **(I.41)** :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V_{m,\,i}^*$$

d'où :

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^0(T) + \int_{p^0}^{p} V_{m,\,i}^* \,.\, \mathrm{d}\not{p}$$

Pour un liquide ou un solide, $\int_{p^0}^{p} V_{m,\,i}^* \,.\, \mathrm{d}\not{p}$ est très faible par rapport à $\mu_i^0(T)$ (*cf.* § 4.5.). Aussi pouvons-nous admettre que :

$$\mu_i^*(T, p) \approx \mu_i^0(T)$$

Nous retiendrons donc l'expression courante :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \,.\, \ln x_i \qquad \textbf{(I.55)}$$

En notant $a_i = x_i$, l'*activité* du constituant B_i, l'expression **(I.54)** se réécrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \,.\, \ln a_i \qquad \textbf{(I.56)}$$

Certains mélanges de liquides se comportent de façon quasi idéale ; c'est en particulier le cas lorsque les interactions intermoléculaires sont faibles ou de nature très voisine (mélanges benzène-toluène, hexane-heptane…).

4.7. Expression du potentiel chimique d'un constituant, soluté d'une solution diluée idéale

Nous admettrons qu'**une solution diluée est idéale, si les interactions entre ses différents solutés sont négligeables**.

Comme pour les systèmes déjà étudiés, nous exprimerons le potentiel chimique du soluté B_i par une relation de la forme :

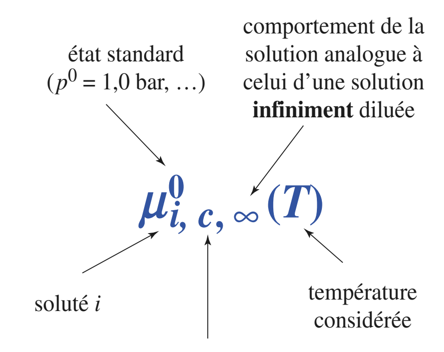
$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \,.\, \ln a_i$$

Les valeurs prises par le potentiel standard $\mu_i^0(T)$ et par l'activité a_i dépendent des variables utilisées pour décrire la solution ; nous nous intéresserons uniquement à la concentration molaire c_i du constituant B_i.

Pour un soluté dans une solution diluée idéale, en utilisant la concentration molaire c_i comme variable d'étude :

- **l'activité a_i s'écrit $a_i = \frac{c_i}{c^0}$ avec c_i exprimée en $mol.L^{-1}$ et $c^0 = 1{,}0\ mol.L^{-1}$;**
- **le potentiel chimique standard du soluté est le potentiel chimique de ce soluté lorsque simultanément il se comporte comme si la solution était infiniment diluée et $c_i = c^0 = 1{,}0\ mol.L^{-1}$.**

Une telle solution de référence est, bien sûr, hypothétique.



Doc. 11. *Signification de l'écriture $\mu^0_{i,\,c,\,\infty}(T)$ pour un soluté infiniment dilué dans une solution idéale.*

Pour rappeler cette double condition, le potentiel chimique standard du soluté B_i est parfois noté $\mu^0_{i,\,c,\,\infty}(T)$ (*doc.* 11). Dans ces conditions :

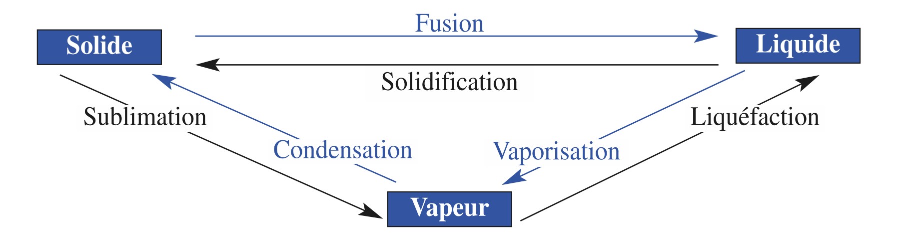
$$\mu_i(T, p) = \mu^0_{i,\,c,\,\infty}(T) + RT \,.\, \ln \frac{c_i}{c^0} \qquad \textbf{(1.57)}$$

<u>Remarque</u> :
Lorsque les systèmes étudiés n'ont pas un comportement idéal, les expressions des activités a_i, et donc des potentiels chimiques, sont plus complexes. L'étude de tels systèmes est hors programme.

5 Changements de phases du corps pur

5.1. Les différents états de la matière

■ Tous les corps peuvent se présenter, selon les conditions de température et de pression, sous l'un des trois états solide, liquide ou vapeur. Chacun de ces états constitue une phase du corps pur considéré ; le passage d'un état physique à un autre constitue un changement d'état physique ou *changement de phase* :



■ Le transfert thermique mis en jeu au cours d'un changement d'état isobare et isotherme est égal à la variation d'enthalpie du système subissant ce changement d'état, elle est appelée ***chaleur de changement d'état*** *(ou de phase)* ***ou enthalpie de changement d'état*** *(ou de phase).*

■ Le passage, sous pression constante et à température constante, d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est *endothermique* :

$\Delta H_{fusion} > 0$ $\Delta H_{vaporisation} > 0$ $\Delta H_{sublimation} > 0$

■ Certains corps purs peuvent exister sous plusieurs formes cristallines, appelées *variétés allotropiques* ; chacune d'elles constitue une phase. Ainsi le carbone diamant et le carbone graphite (voir *H Prépa Chimie, 1re année, MPSI-PTSI, chap.* 9 § 3) sont deux variétés allotropiques du carbone.

5.2. Équilibre d'un corps pur en équilibre sous deux phases

Considérons un système fermé constitué d'une quantité n d'un corps pur B, en équilibre sous deux phases α et β :

$$B(\alpha) \rightleftharpoons B(\beta)$$

La différentielle de son enthalpie libre dG s'écrit (*cf.* **I.37**) :

$$dG = -S.dT + V.dp + \mu(\alpha).dn(\alpha) + \mu(\beta).dn(\beta)$$

Considérons une transformation élémentaire, à température et pression constantes, au cours de laquelle $n(\alpha)$ varie de d$n(\alpha)$ et $n(\beta)$ de d$n(\beta)$:

$$dG = \mu(\alpha).dn(\alpha) + \mu(\beta).dn(\beta) \qquad \textbf{(I.58)}$$

D'autre part, le système étant fermé :

$$dn = dn(\beta) + dn(\alpha) = 0$$

L'expression **(I.58)** se réécrit donc :

$$dG = -\mu(\alpha).dn(\beta) + \mu(\beta).dn(\beta) = [\mu(\beta) - \mu(\alpha)].dn(\beta)$$

À température et pression constantes, le critère d'évolution spontanée d'un système est (*cf.* **I.25**) $dG_{T,p} \leqslant 0$.

• $dG = 0$, la transformation est réversible, c'est-à-dire le système est à l'équilibre. Ceci impose, quelle que soit la valeur de d$n(\beta)$:

$$\boldsymbol{\mu(\beta) = \mu(\alpha)}$$

Ce résultat est général :

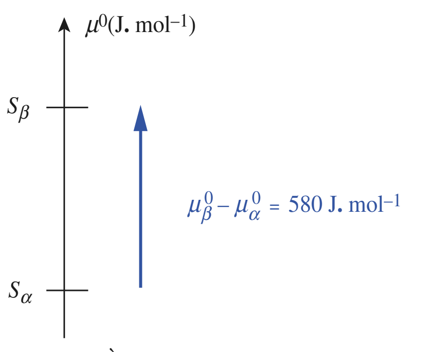
> **La condition d'équilibre d'un corps pur, présent sous diverses phases, est l'égalité de son potentiel chimique dans les différentes phases :**
>
> $$\boldsymbol{\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \ldots} \qquad \textbf{(I.59)}$$

• $dG_{T,p} < 0$, la transformation est spontanée : le système est alors hors équilibre. Supposons, par exemple, que $\mu(\beta) < \mu(\alpha)$, soit $\mu(\beta) - \mu(\alpha) < 0$; alors $(\mu(\beta) - \mu(\alpha)).dn(\beta) < 0$ conduit à $dn(\beta) > 0$: l'espèce B passe spontanément de la phase α à la phase β jusqu'à ce que les deux potentiels chimiques soient égaux ou qu'elle disparaisse totalement si elle est en défaut.

En revanche, si $\mu(\beta) > \mu(\alpha)$, l'espèce B passe spontanément de la phase β à la phase α jusqu'à ce que les deux potentiels chimiques soient égaux ou qu'elle disparaisse totalement si elle est en défaut.

Ces résultats sont généraux (*doc.* 12) :

> **Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases, il évolue spontanément vers la phase de plus bas potentiel chimique.**



Doc. 12. *À* 25 °C, *sous* 1,0 bar, *le soufre* S_α *orthorhombique a un potentiel chimique inférieur à celui du soufre* S_β *monoclinique ;* S_α *est donc la variété stable dans ces conditions.*

5.3. Diagramme des états du corps pur : graphe $p = f(T)$

Pour un corps pur monophasé les variables p et T sont indépendantes mais lorsqu'un équilibre diphasé est réalisé, l'expérience montre qu'il existe une loi d'évolution $p = f(T)$.

En écrivant l'égalité des potentiels chimiques du corps pur B sous deux phases α et β et en exploitant la relation **(1.43)** il est possible d'établir, pour l'équilibre :

$$B(\alpha) = B(\beta)$$

la **relation de Clapeyron** :

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\alpha\to\beta} = \frac{S^*_m(\beta) - S^*_m(\alpha)}{V^*_m(\beta) - V^*_m(\alpha)} = \frac{\Delta S_{m\,\alpha\to\beta}}{\Delta V_{m\,\alpha\to\beta}} \qquad (1.60)$$

où $S^*_m(\alpha)$, $S^*_m(\beta)$, $V^*_m(\alpha)$ et $V^*_m(\beta)$ représentent respectivement les entropies et les volumes molaires partiels du corps pur B dans ses phases α et β.

À l'aide de la relation **(1.10)** la relation **(1.60)** se réécrit :

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\alpha\to\beta} = \frac{\Delta H_{m\,\alpha\to\beta}}{T_{\alpha\to\beta}\cdot\Delta V_{m\,\alpha\to\beta}} \qquad (1.61)$$

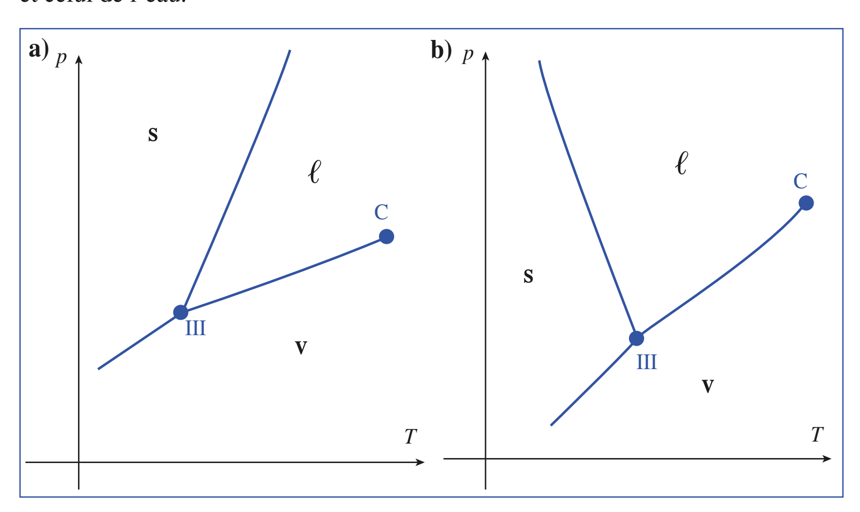
Le signe de $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\alpha\to\beta}$ dépend de B et de la nature du changement de phase considérée.

Si la phase β correspond à un état moins ordonné de B que la phase α, l'enthalpie de changement d'état $\Delta H_{m\,\alpha\to\beta}$ est positive ; le signe de $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\alpha\to\beta}$ est alors celui de $\Delta V_{m\,\alpha\to\beta}$.

Lors des sublimations ou des vaporisations le volume molaire du corps pur B augmente, $\Delta V_{m\,\alpha\to\beta}$ et donc $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\alpha\to\beta}$ sont positives. Il en est de même pour la fusion de très nombreux solides ; l'exception la plus connue étant celle de l'eau pour laquelle $V^*_m(\text{solide}) > V^*_m(\text{liquide})$.

Le *document* 13 présente l'allure générale des diagrammes de la plupart des corps et celui de l'eau.

Les programmes de MP et PT précisent que la connaissance de la relation de Clapeyron ne peut être exigée aux concours et que se démonstration est hors programme.



Doc. 13. *Diagramme d'état :*
a) *cas général :* $V^*_m(\text{solide}) < V^*_m(\text{liquide})$
b) *cas de l'eau :* $V^*_m(\text{solide}) > V^*_m(\text{liquide})$
III : *point triple,*
C : *point critique.*

Application 2

Du graphite au diamant

À 298 K, *les potentiels chimiques standard du carbone graphite et du carbone diamant sont tels que* $\mu^0(D) - \mu^0(G) = 2\,850\ J.mol^{-1}$.

Le volume molaire du carbone graphite est $V_m(G) = 5{,}21\ cm^3.mol^{-1}$ *et celui du carbone diamant est* $V_m(D) = 3{,}38\ cm^3.mol^{-1}$.

1) *Sous quelle variété allotropique le carbone est-il stable à 25 °C ?*

2) *Quelle pression minimale faut-il exercer sur un échantillon de la variété la plus stable, pour la transformer en l'autre variété à 25 °C ?*
On suppose les volumes molaires invariants avec la pression.

1) La variété allotropique stable est celle qui a le plus bas potentiel chimique (*cf.* § 4.10.), c'est-à-dire, ici, le graphite.

2) La pression minimale à exercer correspond à la pression p_e nécessaire à l'obtention de l'équilibre entre ces deux formes à 25 °C. Écrivons $d\mu$ pour chacune des deux variétés (*cf.* **I.43**) :

$$d\mu(G) = -S_m(G).dT + V_m(G).dp$$
$$d\mu(D) = -S_m(D).dT + V_m(D).dp$$

soit, à température constante :

$$d\mu(G) = V_m(G).dp \quad \text{et} \quad d\mu(D) = V_m(D).dp$$

Retranchons membre à membre ces deux égalités et intégrons :

$$\int_{p^0}^{p_e} d(\mu(G) - \mu(D)) = \int_{p^0}^{p_e} (V_m(G) - V_m(D)).dp$$

Soit : $(\mu(G) - \mu(D))_e - (\mu^0(G) - \mu^0(D)) = (V_m(G) - V_m(D)).(p_e - p^0)$

À l'équilibre : $(\mu(G) - \mu(D))_e = 0$, d'où :

$$p_e = p^0 - \frac{\mu^0(G) - \mu^0(D)}{V_m(G) - V_m(D)}$$

d'où : $p_e = 1{,}0.1{,}0^5 + \dfrac{2\,850}{(5{,}21 - 3{,}38).10^{-6}}$

soit : $\boldsymbol{p_e} \approx 1{,}56.10^9\ \text{Pa} \approx \mathbf{15{,}6\ kbar}$

En pratique, c'est en comprimant du graphite entre 50 et 100 kbar à 2 000 °C, en présence de fer, de chrome ou de nickel comme catalyseurs qu'on produit industriellement des diamants artificiels.

► ***Pour s'entraîner : ex. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12.***

CQFR

ENTROPIE

- À tout système Σ, il est possible d'associer une fonction d'état appelée **entropie**, notée S, telle que, pour une transformation élémentaire :

$$dS = dS_e + dS_i$$

où, pour un système fermé, $\delta S_e = \delta Q / T$ représente la variation d'entropie résultant d'un transfert d'énergie thermique entre le système et l'extérieur et δS_i traduit la création d'entropie. δS_i est positive pour une transformation réelle, donc irréversible, et nulle pour une transformation réversible.

- L'entropie de tous les corps purs parfaitement cristallisés est nulle à la température de 0 K.

ENTHALPIE LIBRE

- *L'***enthalpie libre***,* ou **fonction de Gibbs** ***G****,* est définie par $G = H - T.S$;
c'est une fonction d'état et sa différentielle est exacte.

- Pour un système de composition fixée :

$$dG = V.dp - S.dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{(relation de Gibbs-Helmholtz)}$$

- Lors d'une transformation isobare et isotherme, l'enthalpie libre d'un système n'échangeant avec l'extérieur que de l'énergie thermique et du travail, dû aux forces de pression, ne peut que diminuer ou rester constante si la transformation est réversible.

$dG_{T,p} < 0$ correspond à l'évolution spontanée du système ;

$dG_{T,p} = 0$ est la condition d'équilibre du système ; l'évolution cesse lorsque G est minimale.

POTENTIEL CHIMIQUE

- Le potentiel chimique μ_i d'un constituant B_i est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_{j \neq i}}$$

- Pour un système : $G(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots) = \sum_i n_i . \mu_i(T, p, x_i)$

et : $dG = V.dp - S.dT + \sum_i \mu_i . dn_i$

- $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\, n_i} = V_{m,\, i}$ et $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n_i} = -S_{m,\, i}$

- Pour un corps pur : $d\mu = V_m . dp - S_m . dT$

- Équilibre du corps pur :

– Lorsqu'un corps pur est en équilibre sous plusieurs phases $(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)$, tous ses potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \mu(\gamma)\ldots$$

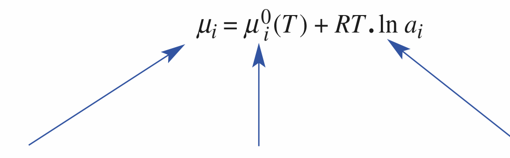
– Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases, il évolue spontanément à température et pression constantes vers la phase de plus bas potentiel chimique.

CQFR

- **Expressions du potentiel chimique :**

Expression générale :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\,.\ln a_i$$



potentiel chimique

potentiel chimique standard c'est-à-dire sous 1,0 bar à T et dans des conditions particulières selon l'état physique du constituant

activité chimique du constituant B_i dans le système considéré

Expressions particulières suivant la nature du système :

constituant	expression du potentiel chimique	état standard de référence
gaz parfait pur	$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT\,.\ln \dfrac{p}{p^0}$	gaz parfait pur sous $p^0 = 1{,}0$ bar à T
constituant gazeux B_i dans un mélange de gaz parfaits	$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT\,.\ln \dfrac{p_i}{p^0}$	gaz parfait pur sous $p^0 = 1{,}0$ bar à T
solide ou liquide pur	$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT\,.\ln a$ $\mu(T, p) = \mu^0(T) + \int_{p^0}^{p} V_m\,.\,dp$ soit : $\mu(T, p) \approx \mu^0(T)$	corps condensé pur sous $p^0 = 1{,}0$ bar à T
constituant B_i d'un mélange solide ou liquide idéal	$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT\,.\ln x_i$	corps pur sous $p^0 = 1{,}0$ bar à T dans l'état physique du mélange
soluté B_i dilué dans une solution idéale	$\mu_i(T, p) = \mu_{i,\,c,\,\infty}^0(T) + RT\,.\ln \dfrac{c_i}{c_i^0}$	constituant B_i sous $p^0 = 1{,}0$ bar à T tel que B_i se comporte comme si la solution était infiniment diluée et $c_i = c^0 = 1{,}0$ mol.L^{-1} ; cet état standard est hypothétique.

Exercices

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS



Systèmes monophasés ou polyphasés

1) La solubilité du butan-1-ol dans l'eau à 25 °C est de 9,1 mL pour 100 mL. À 25 °C, la masse volumique du butan-1-ol est de $0{,}810\ \mathrm{g.cm^{-3}}$.
Obtient-on un système monophasé si, à 25 °C, on dissout dans 100 mL d'eau :

a) 0,20 mol de butan-1-ol ? **b)** 6,72 g de butan-1-ol ?

2) La solubilité du chlorure de sodium dans l'eau est, pour 100 mL d'eau, de 35,70 g à 25 °C et de 39,12 g à 100 °C. Obtient-on un système homogène si, on dissout 1,60 mol de chlorure de sodium solide dans 250 mL d'eau :

a) à 25 °C ? **b)** à 100 °C ?

Données :
M(butan-1-ol) = $74{,}0\ \mathrm{g.mol^{-1}}$;
M(NaCl) = $58{,}5\ \mathrm{g.mol^{-1}}$.



Fractions molaire et massique

En considérant que l'air n'est constitué que de dioxygène et de diazote, déterminer, à 0 °C sous 101,3 kPa, les fractions molaires, puis les fractions massiques de ces deux gaz dans l'air. À 0 °C, sous 101,3 kPa, la masse volumique de l'air sera prise égale à $1{,}29\ \mathrm{g.L^{-1}}$.



Volume molaire partiel

Lors de l'ajout d'une mole d'eau à un grand volume d'un mélange eau-méthanol de fraction molaire en méthanol $x_1 = 0{,}40$, le volume s'accroît de 17,35 mL. Lors de l'ajout d'une mole de méthanol au même mélange, le volume s'accroît de 39,0 mL.

1) Calculer le volume d'un mélange obtenu en mélangeant 128 g de méthanol et 108 g d'eau. **SOS**

2) Déterminer la variation de volume accompagnant le mélange.

Données :
Masses volumiques : ρ(eau) = $1{,}0\ \mathrm{g.cm^{-3}}$;
ρ(méthanol) = $0{,}79\ \mathrm{g.cm^{-3}}$.

SOS : *Utiliser la relation* $V = \sum_i n_i . V_{m,i}$



Mélange de gaz

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques. Le premier contient 5 mol de diazote (noté 1 par la suite) sous 2,5 bar à 25 °C, et le second 6 mol d'argon (noté 2 par la suite) sous 3,0 bar à 25 °C, ces deux gaz étant supposés parfaits. On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir.

1) Quelle est la température finale ?

2) Exprimer, pour chaque gaz, le potentiel chimique avant et après mélange.

3) Pour une fonction d'état X, on appelle grandeur de mélange la différence $\Delta_{mix}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$.
Déterminer $\Delta_{mix}H$, $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}S$. Conclure.



Potentiel chimique standard et température

1) Rappeler la relation donnant l'influence de la température sur le potentiel chimique d'un corps.

2) Exprimer $(\mu^0(T) - \mu^0(298))$ de l'éthanol liquide en fonction de la température T, en admettant que la capacité calorifique de l'éthanol liquide est indépendante de la température. **SOS**

3) Faire l'application numérique pour $\theta = 50$ °C.

Données :
Pour l'éthanol liquide : $S^0(298\ \mathrm{K}) = 161\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$;
$C_p^0 = 111\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

SOS : $\int \ln(x).\mathrm{d}x = x.(\ln(x) - 1)$.



Potentiel chimique et pression

1) Rappeler la relation donnant l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps.

2) Exprimer $\mu(298, p) - \mu^0(298)$ pour le cyclohexane liquide à 298 K en fonction de la pression p, en admettant que le volume molaire du cyclohexane liquide est indépendant de la pression.

3) Faire l'application numérique pour $p = 50{,}0$ bar. Conclure.

Donnée pour le cyclohexane liquide à 298 K :
Masse volumique (supposée indépendante de la pression) : $\rho = 0{,}655\ \mathrm{g.cm^{-3}}$.



Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés α et β : la température de transition est de 95,5 °C sous un bar. Dans ces conditions de température et de pression, la différence d'entropie molaire $S(S_\beta) - S(S_\alpha) = 7{,}87\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$ et la différence de volume molaire $V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha) = 0{,}8\ \mathrm{cm^3.mol^{-1}}$; ces deux différences seront supposées indépendantes de T.

1) Donner, pour un corps pur, l'expression de $\mathrm{d}\mu$ en fonction de p et de T.

2) Préciser la variété stable à 25 °C. **SOS**

3) Calculer l'élévation de la température de transition lorsque la pression s'accroît de 10 bar. **SOS**

SOS : 2) *Étudier le signe de* $\mathrm{d}\mu_{\beta\to\alpha}$ *au voisinage de* $\theta = 95{,}5$ °C.

3) *Utiliser les expressions de* $\mathrm{d}\mu$ *et l'égalité des potentiels* μ_β *et* μ_α *à l'équilibre.*

UTILISATIONS DES ACQUIS



Mélange idéal de liquides

Un mélange de toluène et de benzène peut être considéré comme idéal. On considère la solution obtenue en mélangeant, à 25 °C, 234 g de benzène et 184 g de toluène ; on négligera la quantité de ces hydrocarbures en équilibre avec le liquide sous forme vapeur et on admettra que la température reste constante.

1) Exprimer le potentiel chimique du benzène et du toluène purs, puis dans le mélange sous 1,0 bar.

2) Pour une fonction d'état X, on appelle *grandeur de mélange* la différence $\Delta_{\text{mix}}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$.

Déterminer $\Delta_{\text{mix}}G$, $\Delta_{\text{mix}}S$, et $\Delta_{\text{mix}}H$, lors du mélange de ces deux hydrocarbures à 25 °C sous 1,0 bar. Conclure.

Données :

M(benzène) = 78,0 g.mol^{-1} ;

M(toluène) = 92,0 g.mol^{-1}.



*Préparation d'une vodka

On dispose de V_0 = 1,00 L d'alcool de grain qui est un mélange d'eau et d'éthanol à 96 % en masse d'éthanol. On souhaite préparer, avec ce mélange, de la vodka qui est un mélange d'eau et d'éthanol à 56 % en masse d'éthanol.

1) Calculer le volume V d'eau à ajouter. **SOS**

2) Déterminer le volume V' de vodka ainsi préparé.

Données :

• Volumes molaires partiels de l'eau : dans l'alcool de grain : 14,61 mL ; dans la vodka : 17,11 mL.

• Volumes molaires partiels de l'éthanol : dans l'alcool de grain : 58,01 mL ; dans la vodka : 56,58 mL.

SOS : *Revoir si nécessaire au* paragraphe 4.1.1, *page* 15 *dans la marge, la définition d'une fraction massique.*

10 Équilibre liquide vapeur de l'eau

1) Écrire les expressions des potentiels chimiques de l'eau vapeur et de l'eau liquide à la température T et à la pression p.

2) Déterminer la pression de l'eau vapeur en équilibre avec l'eau liquide à 25 °C :

a) en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique de l'eau liquide ;

b) * en ne la négligeant pas.

Données :

À 25 °C, $\mu^0(H_2O)(\ell) - \mu^0(H_2O)(g) = -8{,}57$ kJ.mol^{-1}.

11 Équilibre liquide vapeur pour le dibrome

À 25 °C, le dibrome est en équilibre sous deux phases, l'une liquide, l'autre vapeur.

1) Déterminer la pression du gaz en équilibre en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique du dibrome liquide.

2) Déterminer la température d'ébullition du dibrome, sous une pression de 1 bar :

a) * en utilisant les enthalpies et les entropies molaires du dibrome liquide et du dibrome gazeux et en supposant que $\Delta H^0_{\text{m}}(\text{g}\to\ell)$ et $\Delta S^0_{\text{m}}(\text{g}\to\ell)$ sont indépendantes de la température. **SOS**

b) ** en utilisant les expressions des potentiels chimiques du dibrome liquide et du dibrome gazeux en fonction de la température, sans faire d'approximation. Conclure. **SOS**

On supposera que les vapeurs se comportent comme un gaz parfait.

Données :

À 25 °C : $\mu^0(Br_2, \ell) - \mu^0(Br_2, g) = -2\,986$ J.mol^{-1} ;

$V_{\text{m}}(Br_2, \ell) = 52{,}4$ cm^3.mol^{-1} ;

$S^0(Br_2, \ell) = 152{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1} ;

$S^0(Br_2, g) = 245{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1} ;

$C^0_p(Br_2, \ell) = 71{,}6$ J.K^{-1}.mol^{-1} ;

$C^0_p(Br_2, g) = 37{,}8$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

SOS : 2) a) *Établir au préalable la relation :*

$$\mu_i^0 = \mathrm{H}^0_{\text{m},i} - T\,.\,S^0_{\text{m},i}$$

et l'appliquer aux états liquide et gazeux du dibrome.

b) *Exploiter la relation :* $\dfrac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}T} : S^0_{\text{m},i}(T)$



*Relation de Clapeyron

On considère un corps B en équilibre sous deux phases α et β. Soient respectivement S_α, S_β, V_α et V_β, les entropies et les volumes molaires de B dans ces phases.

1) Donner, pour un corps pur, l'expression de $d\mu$ en fonction de p et de T.

2) Quelle relation lie $\mu(\alpha)$ et $\mu(\beta)$, à l'équilibre, sous une pression p et à la température T ?

3) On impose une variation dT de la température T ; le système évolue vers un nouvel état d'équilibre, toujours biphasé, la pression d'équilibre est alors $p + dp$. Au cours de cette transformation, les potentiels chimiques varient de $d\mu(\alpha)$ et $d\mu(\beta)$.

a) Quelle relation lie $d\mu(\alpha)$ et $d\mu(\beta)$?

b) En déduire l'expression de dp/dT en fonction de S_α, S_β, V_α et V_β.

4) On s'intéresse à l'ébullition de l'eau et on note $\Delta_{vap}H^0(T)$, l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température T_{vap}.

a) Réécrire l'expression dp/dT à l'aide de $\Delta_{vap}H^0(T)$ et T_{vap}.

b) Pour l'eau, $\Delta_{vap}H^0(T) = (59\,800 - 52 . T_{vap})\ J.mol^{-1}$. En négligeant le volume molaire de l'eau liquide devant celui de l'eau vapeur et en considérant que l'eau vapeur peut être assimilée à un gaz parfait, établir l'expression T_{vap} en fonction de p_{vap}. **SOS**

c) En déduire la température d'ébullition de l'eau à 2 500 m d'altitude où règne une pression de 0,75 bar.

SOS : *Former l'expression* $\frac{dp}{p} = F(T).dT$ *puis intégrer.*



*Enthalpie molaire de vaporisation

La pression de vapeur saturante de l'éthène liquide est donnée en fonction de la température par l'équation :

$$\log p = -\frac{834{,}1}{T} + 1{,}750 \log T - 0{,}008375 . T + 5{,}323$$

(avec p en mmHg et T en kelvin).

Calculer l'enthalpie molaire de vaporisation de l'éthène à la température d'ébullition sous 1,000 atm, soit – 103,9 °C ; l'éthylène gazeux est assimilé à un gaz parfait. **SOS**

Donnée :
1,000 atm = 760,0 mmHg.

SOS : • *Faire au préalable l'*exercice 12 *et/ou relire le* paragraphe 5.3 *du cours.*
• *Négliger* $V_m(\ell)$ *devant* $V_m(g)$.



**Diagramme d'état

La pression de vapeur saturante du germanium solide est donnée à deux températures :

T(K)	800	1 200
log p (mmHg)	– 14,55	– 6,31

La pression de vapeur saturante du germanium liquide est donnée à deux températures :

T(K)	1 300	1 600
log p (mmHg)	– 5,13	– 2,53

On supposera que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.

1) Calculer les enthalpies molaires de sublimation, de vaporisation et de fusion du germanium. **SOS**

2) Déterminer les coordonnées du point triple du germanium.

3) Sachant que la densité du germanium solide vaut 5,32 et que celle du germanium liquide vaut 5,13, représenter schématiquement l'allure du diagramme d'état du germanium.

SOS : • **1)** *Relire le SOS de l'*exercice 13.
• *Établir les fonctions* $\ln p = f(T)$ *en intégrant la relation de Clapeyron explicitée en négligeant le volume des phases condensées devant celui de la phase gazeuse.*



**Partage d'un soluté entre deux solvants

On considère, à la température T, un soluté A en solution dans deux liquides non miscibles, notés par les indices e et b. On admet que le soluté A forme avec chacun des solvants une solution diluée idéale.

1) Établir la relation liant les potentiels chimiques du soluté dans chacune des solutions, lorsque l'ensemble est en équilibre.

2) Écrire les expressions des potentiels chimiques de ce soluté en fonction de sa concentration $C(A)_e$ ou $C(A)_b$ dans chaque solution.

3) Montrer qu'alors $C(A)_b / C(A)_e = k$, où k est une constante qui ne dépend que de la température.

4) Le phénol $A = C_6H_5OH$ peut se dissoudre partiellement dans l'eau (e) et dans le benzène (b), l'eau et le benzène étant non miscibles. On agite du phénol dans un mélange eau-benzène et on détermine les concentrations du phénol dans chacune des solutions, une expérience a donné les résultats suivants :

$$C(A)_b = 0{,}0705\ mol.L^{-1} \quad \text{et} \quad C(A)_e = 0{,}1013\ mol.L^{-1}.$$

a) Déterminer k.

b) En déduire $\mu^0_{c,\infty}(A)_e - \mu^0_{c,\infty}(A)_b$ à 298 K.

Grandeurs standard



*O*BJECTIFS

- Connaître la définition des principales grandeurs de réaction utilisées en Chimie.
- Savoir déterminer l'influence de la température sur ces grandeurs.
- Savoir définir et calculer les grandeurs de formation.

*P*RÉREQUIS

- Avancement d'une réaction (*cf.* 1*re année*).
- Expressions différentielles de l'enthalpie et de l'enthalpie libre (*cf. chap.* 1).
- État standard et état standard de référence (*cf.* 1*re année et chap.* 1).
- Définitions et propriétés d'une grandeur extensive et d'une grandeur molaire partielle (*cf. chap.* 1).
- Définitions et propriétés de l'entropie et du potentiel chimique (*cf.* 1*re année et chap.* 1).
- Calculs des enthalpies de réaction à partir des énergies de liaison (*cf.* 1*re année*).
- Température maximale atteinte par un système en réaction chimique (*cf.* 1*re année*).

Introduction

*L'étude quantitative des réactions chimiques nécessite de connaître les paramètres caractéristiques du système réactionnel. Parmi ces paramètres, l'**enthalpie de réaction** $\Delta_r H$, l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ et leurs grandeurs standard jouent un rôle essentiel. Après avoir rappelé, comme nous y invite le programme, quelques notions déjà vues en première année, nous développerons, plus particulièrement dans ce chapitre, les grandeurs essentielles à l'étude de l'évolution d'un système qui sera traitée au* chapitre 3.

Grandeurs standard relatives à un constituant

1.1. Définitions

■ Considérons un système Σ, de volume V, formé des constituants B_i, pris à la température T sous la pression p ; soit n_i la quantité de chacun des constituants B_i dans ce système.

Par application des Premier et Second Principe de la Thermodynamique, il est possible d'associer à ce système les *fonctions d'état* énergie interne U, enthalpie H, entropie S et enthalpie libre G telles que :

$$H(T, p, n_1, n_2, \ldots) = U(T, p, n_1, n_2, \ldots) + p \cdot V \quad \textbf{(2.1)}$$

et $$G(T, p, n_1, n_2, \ldots) = H(T, p, n_1, n_2, \ldots) - T \cdot S(T, p, n_1, n_2, \ldots) \quad \textbf{(2.2)}$$

Pour chacun des constituants B_i de ce système, il est possible, à l'aide de la relation **(1.27)** de définir les *grandeurs molaires partielles* associées à ces grandeurs extensives, Ainsi définit-on :

• l'enthalpie molaire partielle $H_{m,\,i}$:

$$H_{m,\,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j \neq i}}$$

• l'entropie molaire partielle $S_{m,\,i}$:

$$S_{m,\,i} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j \neq i}}$$

• l'enthalpie libre molaire partielle $G_{m,\,i}$ ou potentiel chimique μ_i :

$$G_{m,\,i} = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j \neq i}}$$

La relation **(2.2)** permet alors d'écrire :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j \neq i}} - T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_{j \neq i}}$$

soit : $$G_{m,\,i} = \mu_i = H_{m,\,i} - T \cdot S_{m,\,i}$$

■ En se limitant, comme nous y invite le programme, au cas où tous les constituants sont dans *les conditions standard,* on peut définir :

• l'enthalpie molaire standard partielle $H^0_{m,\,i}$:

$$\boldsymbol{H^0_{m,\,i} = \left(\frac{\partial H^0}{\partial n_i}\right)_{T,\,n_{j \neq i}}} \quad \textbf{(2.3)}$$

• l'entropie molaire standard partielle $S^0_{m,\,i}$:

$$\boldsymbol{S^0_{m,\,i} = \left(\frac{\partial S^0}{\partial n_i}\right)_{T,\,n_{j \neq i}}} \quad \textbf{(2.4)}$$

• l'enthalpie libre molaire standard partielle $G^0_{m,\,i}$ ou potentiel chimique standard μ^0_i :

$$\boldsymbol{G^0_{m,\,i} = \mu^0_i = \left(\frac{\partial G^0}{\partial n_i}\right)_{T,\,n_{j \neq i}}} \quad \textbf{(2.5)}$$

et $$\boldsymbol{G^0_{m,\,i} = \mu^0_i = H^0_{m,\,i} - T \cdot S^0_{m,\,i}} \quad \textbf{(2.6)}$$

L'application de l'identité d'Euler pour les fonctions homogènes de degré 1 (**1.34**) permet d'écrire :

$$\mathbf{H^0(T, p, n_1, n_2,...) = \sum_i n_i . H^0_{m,\,i}} \qquad \textbf{(2.7)}$$

$$\mathbf{S^0(T, p, n_1, n_2,...) = \sum_i n_i . S^0_{m,\,i}} \qquad \textbf{(2.8)}$$

$$\mathbf{G^0(T, p, n_1, n_2,...) = \sum_i n_i . \mu^0_{m,\,i}} \qquad \textbf{(2.9)}$$

■ Pour un système constitué par une quantité n du seul constituant B pur, toute grandeur molaire partielle est une grandeur molaire, ainsi(*) :

$$H_m(B) = \frac{H}{n} \quad ; \quad S_m(B) = \frac{S}{n} \quad ; \quad G_m(B) = \mu(B) = \frac{G}{n}$$

Soit dans les conditions standard et pour un corps pur :

$$\mathbf{H^0_m(B) = \frac{H^0}{n}\ , \quad S^0_m(B) = \frac{S^0}{n} \quad \text{et} \quad G^0_m(B) = \mu^0 = \frac{G^0}{n}}$$

(*) Pour indiquer qu'il s'agit d'un corps pur, on affecte souvent chaque grandeur d'un astérisque : S^*_m, V^*_m, H^*_m.

1.2. Grandeurs molaires standard

1.2.1. Enthalpie molaire standard

L'enthalpie molaire $H_{m,i}$ d'un gaz parfait ne dépend que de la température. L'enthalpie molaire $H_{m,i}$ d'un corps condensé (solide ou liquide) ne dépend pratiquement que de la température, l'influence de la pression étant négligeable. Aussi admettrons-nous dans tous les cas que :

$$\left(\frac{\partial H_{m,\,i}(T)}{\partial T}\right)_p = C_{p,\,m,\,i}(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H_{m,\,i}}{\partial p}\right)_T \approx 0$$

où $C_{p,m,i}$ est la capacité thermique molaire à pression constante du constituant B_i considéré.

Lorsque le système considéré est dans les conditions standard :

$$\mathbf{\frac{dH^0_{m,\,i}(T)}{dT} = C^0_{p,\,m,\,i}(T)} \qquad \textbf{(2.10)}$$

où $C^0_{p,m,i}$ est la **capacité thermique molaire standard à pression constante** du constituant B_i considéré.

Dans ces conditions, les variations d'enthalpies molaires d'un corps pur dans *un état physique donné* entre deux états (1) et (2) respectivement caractérisés par (p_1,V_1,T_1) et (p_2,V_2,T_2) se calculent par intégration(**) :

$$\Delta H_{m\ 1\rightarrow 2} = H_m(2) - H_m(1) = \int_{T_1}^{T_2} C^0_{p,\,m}(T)\,.\,dT$$

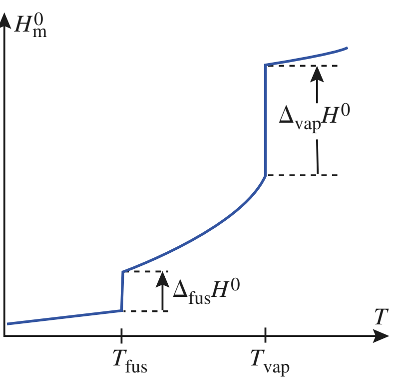
(**) Rappelons qu'il est impossible d'attribuer une *valeur absolue* à l'enthalpie (molaire) et que l'on ne peut calculer que des variations d'enthalpie (molaire).

La capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,m}$ étant une grandeur positive, l'enthalpie molaire H_m est une fonction croissante de la température.

Pour certaines températures une seconde phase apparaît et la température demeure constante tant que le système reste biphasé. En revanche, l'enthalpie molaire continue à augmenter car le changement de phase s'accompagne d'une variation d'enthalpie :

$$H^0_m(T_2) = H^0_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_{fus}} C^0_p(s)\,.\,dT + \Delta_{fus}H^0(T_{fus})$$
$$+ \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C^0_p(\ell)\,.\,dT + \Delta_{vap}H^0(T_{vap}) + \int_{T_{vap}}^{T_2} C^0_p(v)\,.\,dT$$

La courbe représentant H_m en fonction de la température présente donc des discontinuités pour les températures de changements d'état (*doc.* 1).



Doc. 1. *Enthalpie molaire standard d'un corps pur en fonction de la température T.*

1.2.2. Entropie molaire standard

L'entropie molaire standard est l'entropie molaire de la substance dans son état standard. Le Troisième Principe de la Thermodynamique (*cf. chapitre* 1. § 2.5.) postulant que **l'entropie du cristal parfait** est nulle à $T = 0$ K, il est possible de déterminer l'entropie molaire d'un corps pur à toute température.

Ainsi, pour un corps pur(*) :

$$S_m^0(T_1) = 0 + \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p^0(S)\,.\,dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H^0}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_p^0(\ell)\,.\,dT}{T} + \frac{\Delta_{vap}H^0}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T_1} \frac{C_p^0(v)\,.\,dT}{T}$$

(*) Dans certains cas, le solide considéré change de structure à la température T_{tr}. Le calcul de S_m^0 doit alors prendre en compte cette transition de la variété allotropique (α) à la variété (β) :

$$S_m^0 = 0 + \int_0^{T_{tr}} C_p^0(\alpha)\,.\,\frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{tr}H^0}{T_{tr}} + \int_{T_{tr}}^{T_{fus}} C_p^0(\beta)\,.\,\frac{dT}{T} + \ldots$$

L'allure du graphe $S^0(T)$ est donnée au *document* 8 du *chapitre* 1. L'entropie d'un corps pur croît lorsque, sous pression constante, la température croît, car le désordre du système augmente.

► ***Pour s'entraîner : ex. 1 et 2.***

2 Grandeurs de réaction

2.1. Avancement et quantité de matière

Considérons un système fermé au sein duquel se déroule la réaction chimique d'équation :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

Soit $n_i(t)$, la quantité du constituant B_i à l'instant t ; $n_i(t)$ s'exprime en fonction de **l'avancement** ξ par la relation :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i\,.\,(\xi(t) - \xi(0))$$

soit en choisissant, à $t = 0$, $\xi(0) = 0$:

$$\boldsymbol{n_i(t) = n_i(0) + \nu_i\,.\,\xi(t)} \qquad \textbf{(2.11)}$$

d'où l'expression différentielle :

$$\mathbf{d}\boldsymbol{n_i(t) = \nu_i\,.\,}\mathbf{d}\boldsymbol{\xi(t)} \qquad \textbf{(2.12)}$$

L'avancement ξ a les dimensions d'une quantité de matière, il s'exprime en mole.

2.2. Définition d'une grandeur de réaction

Soit une grandeur extensive X d'un système chimique en réaction. L'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$ étant donnée, l'avancement de la réaction correspondant à l'état du système peut être défini. X est une fonction des paramètres physiques T et p et de l'avancement ξ.

Par définition, la *grandeur de réaction* à T, p et ξ est la dérivée partielle de X par rapport à ξ, T et p étant bloquées. Elle est notée $\Delta_r X$:

$$\Delta_r X(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial X(T, p, \xi)}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} \qquad \textbf{(2.13)}$$

La définition des grandeurs de réaction fait intervenir l'avancement ξ ; comme celui-ci dépend de l'écriture de l'équation, une grandeur de réaction n'a de sens que si elle est associée à une équation de réaction.

De par sa définition, $\Delta_r X$ a la dimension de X divisée par celle de la quantité de matière (mol).

2.3. Grandeur de réaction et grandeurs molaires partielles

Soit $X(p, T, n_i)$, une grandeur extensive caractéristique du système défini au *paragraphe* 2.1. ; d'après la relation **(1.27)**, définissant une grandeur molaire partielle :

$$\mathrm{d}X = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,\,n_i} . \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,\,n_i} . \mathrm{d}p + \sum_i X_{\mathrm{m},\,i} . \mathrm{d}n_i$$

Soit, à l'aide de la relation **(2.12)** :

$$\mathrm{d}X = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,\,n_i} . \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,\,n_i} . \mathrm{d}p + \left(\sum_i \nu_i . X_{\mathrm{m},\,i}\right) . \mathrm{d}\xi$$

La grandeur de réaction $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}$ s'identifie alors avec $\sum_i \nu_i . X_{\mathrm{m},\,i}$, d'où le résultat général pour toute grandeur extensive X (*) :

$$\Delta_r X(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = \sum_i \nu_i . X_{\mathrm{m},\,i}(T, p, \xi) \qquad \textbf{(2.14)}$$

(*) Dans un système contenant n_i mol de chacun des constituants B_i et où se déroule une réaction d'équation :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

il est possible d'écrire deux relations pour toute grandeur extensive X :

$$X = \sum_i n_i . X_{\mathrm{m},\,i} \qquad \textbf{(1.34)}$$

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i . X_{\mathrm{m},\,i} \qquad \textbf{(2.14)}$$

2.4. Grandeur standard de réaction

Lorsque les constituants sont dans leur état standard, la grandeur de réaction $\Delta_r X$ est la grandeur standard de réaction $\Delta_r X^0(T)$:

$$\Delta_r X^0(T) = \left(\frac{\partial X^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i . X^0_{\mathrm{m},\,i}(T) \qquad \textbf{(2.15)}$$

$X^0_{\mathrm{m},\,i}(T)$ est la grandeur molaire standard du constituant B_i.

$\Delta_r X^0$ n'est fonction que de la température ; les constituants du système étant tous dans leur état standard (*cf. chap.* 1 § 1.8.)(**), $\Delta_r X^0$ ne dépend pas de l'avancement, contrairement à $\Delta_r X$.

(**) Dans leur état standard, les réactifs et les produits sont purs et séparés, chacun d'eux étant pris dans son état physique de référence à la température T sous la pression $p^0 = 1{,}0$ bar.

2.5. Grandeur de réaction et variation de grandeur entre deux états

Soit X, une grandeur extensive caractéristique d'un système chimique en réaction ; X est fonction de T, p et ξ. Considérons une transformation faisant passer le système d'un état 1 à un état 2 ; au cours de cette transformation, X varie d'une valeur ΔX telle que :

$$\Delta X_{1\to2} = X_2 - X_1 = X(T_2, p_2, \xi_2) - X(T_1, p_1, \xi_1)$$

■ Si la transformation est faite à T et p constantes, cette variation peut aussi se calculer à partir de $\Delta_r X$. Dans ces conditions :

$$\Delta X_{1\to2} = X_2 - X_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} . \mathrm{d}\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X(\xi) . \mathrm{d}\xi \qquad \textbf{(2.16)}$$

■ **Si, et seulement si, $\Delta_r X$ est indépendant de ξ à T et p constantes :**

$$\Delta X = X_2 - X_1 = \Delta_r X \cdot (\xi_2 - \xi_1) \qquad \textbf{(2.17)}$$

Nous verrons, par la suite, que la relation (2.17) s'applique à l'enthalpie, mais ne s'applique ni à l'enthalpie libre ni à l'entropie.

■ En revanche, avec les grandeurs standard de réaction, qui ne dépendent pas de l'avancement :

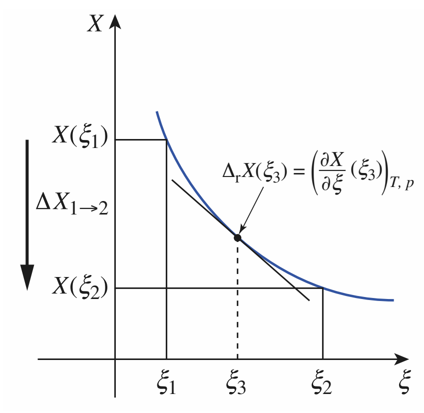
$$\Delta X^0 = X_2^0 - X_1^0 = \Delta_r X^0 \cdot (\xi_2 - \xi_1) \qquad \textbf{(2.18)}$$

Dans le seul cas où $(\xi_2 - \xi_1) = 1$, alors $\Delta X^0(T) = \Delta_r X^0(T)$.

Dans tous les autres cas : $\Delta X \neq \Delta_r X$ et $\Delta X^0 \neq \Delta_r X^0$

Il convient donc de ne pas confondre les deux symboles Δ et Δ_r :
- **Le symbole Δ définit une variation entre deux états du système ;**
- **Le symbole Δ_r représente l'opérateur $\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}$, dérivée partielle par rapport à ξ, T et p étant bloquées.**

Le *document* 2 illustre ces deux notions.



Doc. 2. *La grandeur de réaction $\Delta_r X$ est la pente de la tangente à la courbe $X(\xi)$ en $\xi = \xi_3$.*

Variation de grandeur entre deux états :

$$\Delta X_{1\to 2} = X(\xi_2) - X(\xi_1)$$

3 Enthalpie standard de réaction

Rappelons quelques définitions et résultats vus en première année.

3.1. Définitions

■ Soit H, l'enthalpie d'un système fermé en réaction chimique selon une équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$ donnée, et ξ, l'avancement de la réaction correspondant.

Pour chaque constituant : $n_i = n_{0,i} + \nu_i \cdot \xi$. L'enthalpie étant une grandeur extensive, H s'écrit d'après la relation **(1.34)** :

$$H = \sum_i n_i \cdot H_{m,\,i} = \sum_i (n_{0,\,i} + \nu_i \cdot \xi) \cdot H_{m,\,i}$$

où $H_{m,i}$ est l'enthalpie molaire partielle du constituant i.

L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est, par application de la relation **(2.13)**, la dérivée partielle de H par rapport à ξ, T et p étant bloquées.

$$\Delta_r H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} \qquad \textbf{(2.19)}$$

Elle s'exprime simplement en fonction des enthalpies molaires partielles $H_{m,\,i}$ des constituants du système (*cf.* **2.14**) :

$$\Delta_r H(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,\,i} \qquad \textbf{(2.20)}$$

■ L'enthalpie standard de réaction du système, $\Delta_r H^0$, caractérise un système dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\Delta_r H^0(T) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i \cdot H^0_{m,\,i}(T) \qquad \textbf{(2.21)}$$

L'enthalpie standard de réaction du système, $\Delta_r H^0$ ne dépend que de l'équation et de la température. Elle s'exprime généralement en kJ.mol^{-1}.

■ Pour une réaction exothermique :

$$\Delta_r H^0(T) < 0$$

pour une réaction endothermique :

$$\Delta_r H^0(T) > 0$$

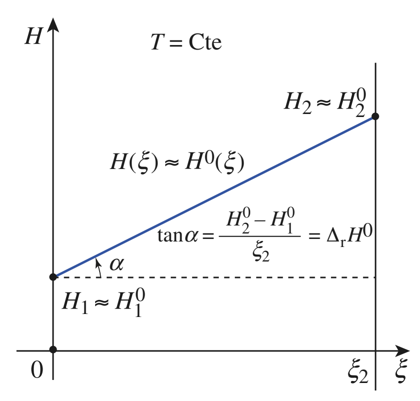
■ Une réaction exothermique est une réaction au cours de laquelle les produits qui se forment présentent des liaisons interatomiques plus fortes ou plus nombreuses que les réactifs.

■ Pour les gaz, assimilés à des gaz parfaits, l'enthalpie ne dépend que de la température, d'où pour une réaction en phase gazeuse : $\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0(T)$.

L'expérience montre que cette relation s'applique avec une bonne approximation aux phases condensées : $\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H^0(T)$.

$\Delta_r H(T)$ ne dépendant alors pas de ξ, la variation d'enthalpie du système entre deux états 1 et 2, $\Delta H_{1\to 2}(T)$, est une fonction affine de $\Delta_r H^0(T)$. Par application de la relation **(2.17)**, il vient (*doc.* 3) :

$$\Delta H_{1\to 2} = H_2 - H_1 = \Delta_r H(T)\,.\,(\xi_2 - \xi_1) \approx \Delta_r H^0(T)\,.\,(\xi_2 - \xi_1) \qquad \textbf{(2.22)}$$



Doc. 3. *À température et pression constantes, l'enthalpie du système est une fonction affine de l'avancement :*

$$H(T, p, \xi) = H_1(T) + \Delta_r H^0(T)\,.\,\xi$$

avec $\xi_1 = 0$.

De nombreuses applications des calculs de ΔH^0 ont été présentées en première année ; certaines seront revues en exercices.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 3 et 4.***

3.2. Influence de la température

3.2.1. Loi de Kirchhoff

Pour étudier l'influence de la température, dérivons la relation **(2.21)** :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r H^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\left(\sum_i \nu_i\,.\,H^0_{\mathrm{m},\,i}(T)\right)}{\mathrm{d}T} = \sum_i \nu_i\,.\,\frac{\mathrm{d}H^0_{\mathrm{m},\,i}(T)}{\mathrm{d}T}$$

Comme cela a été rappelé au *paragraphe* 1.2., $\frac{\mathrm{d}H^0_{\mathrm{m},\,i}(T)}{\mathrm{d}T}$ est égale à la capacité thermique molaire standard, à pression constante : $C^0_{p,\,\mathrm{m},\,i}(T)$; d'où :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r H^0}{\mathrm{d}T} = \sum_i \nu_i\,.\,C^0_{p,\,\mathrm{m},\,i}(T)$$

D'après la relation **(2.15)**, $\sum_i \nu_i\,.\,C^0_{p,\,\mathrm{m},\,i}(T)$ est la capacité thermique standard de réaction $\Delta_r C^0_p(T)$ qui se calcule à partir des valeurs des capacités thermiques molaires standard tabulées et de l'équation de la réaction étudiée :

$$\Delta_r C^0_p(T) = \sum_i \nu_i\,.\,C^0_{p,\mathrm{m},i}(T) \qquad \textbf{(2.23)}$$

d'où la loi de Kirchhoff :

La dérivée, par rapport à la température, de l'enthalpie standard de réaction est égale à la capacité thermique standard de réaction sous pression constante $\Delta_r C^0_p(T)$:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta_r H^0}{\mathrm{d}T}\right)_p = \Delta_r C^0_p(T) \qquad \textbf{(2.24)}$$

3.2.2. Calcul de $\Delta_r H^0(T_2)$ à partir de $\Delta_r H^0(T_1)$; approximations d'Ellingham

Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction à la température T_2, connaissant celle-ci à la température T_1, il suffit d'intégrer la relation différentielle :

$$\mathrm{d}\Delta_r H^0(T) = \Delta_r C^0_p(T)\,.\,\mathrm{d}T$$

soit :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C^0_p(T)\,.\,\mathrm{d}T \qquad \textbf{(2.25)}$$

Si l'intervalle de température $[T_1, T_2]$ considéré est étroit, et en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations des enthalpies standard de réaction avec la température. Cette approximation est connue sous le nom d'approximation d'Ellingham.

Application 1

Enthalpie de réaction de la réaction de Boudouard

Déterminer l'enthalpie de réaction à 1 000 °C *pour la réaction dite réaction de Boudouard d'équation :*

$$C(graph.) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$$

sachant que, pour cette réaction :

$$\Delta_r H^0(298\text{ K}) = 172{,}47\text{ kJ.mol}^{-1}$$

Données :

Valeurs des $C^0_{p,\text{m}}$ *en* $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$:

$CO(g)$: $29{,}31 + 3{,}07.10^{-3}.T$

$C(graph.)$: $11{,}29 + 10{,}87.10^{-3}.T$

$CO_2(g)$: $44{,}22 + 8{,}79.10^{-3}.T$

Calculons :

$$\Delta_r C^0_p(T) = \sum_i \nu_i . C^0_{p,\text{m},i}(T)$$

$$= 2\,C^0_p(CO) - C^0_p(CO_2) - C^0_p(C)$$

soit : $\Delta_r C^0_p(T) = 3{,}11 - 13{,}52.10^{-3}.T \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

D'après la relation **(2.25)** :

$$\Delta_r H^0(1\,273\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) + \int_{298}^{1\,273} \Delta_r C^0_p(T).\text{d}T$$

soit : $\Delta_r H^0(1\,273\text{ K})$

$$= 172{,}47 + \left(3{,}11[T]^{1273}_{298} - \frac{13{,}52.10^{-3}}{2}.[T^2]^{1273}_{298}\right).10^{-3}$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_r H^0(1\,273) = 163{,}67\ \text{kJ.mol}^{-1}}$

La variation de l'enthalpie standard de réaction avec la température est généralement faible si ΔT et $\Delta_r C^0_p$ ne sont pas trop élevées (elle est, dans cet exemple, de l'ordre de 5 %). Ce calcul illustre la validité de l'approximation d'Ellingham.

3.3. Enthalpie standard de réaction et changement d'état

Supposons qu'entre les températures T_1 et T_2, l'un des constituants, par exemple B_k, passe de l'état solide à l'état liquide à la température $T_{\text{fus},k}$. Exprimons l'enthalpie standard de réaction à cette température, **avant la fusion de B_k** :

$$\Delta_r H^0(T_{\text{fus},k}) = \sum_i \nu_i . H^0_{\text{m},i}(T_{\text{fus},k}) = \sum_{i \neq k} \nu_i . H^0_{\text{m},i}(T_{\text{fus},k}) + \nu_k . H^0_{\text{m},k}(T_{\text{fus},k})$$

Exprimons l'enthalpie standard de réaction à cette température, **après la fusion de B_k** :

$$\Delta_r H^0(T_{\text{fus},k}) = \sum_{i \neq k} \nu_i . H^0_{\text{m},i}(T_{\text{fus},k}) + \nu_k . H^0_{\text{m},k}(T_{\text{fus},k}) + \boldsymbol{\nu_k . \Delta_{\text{fus}} H^0 (T_{\text{fus},k})}$$

À la température $T_{\text{fus},k}$ l'enthalpie standard de réaction varie brusquement de $\boldsymbol{\nu_k . \Delta_{\text{fus}} H^0 (T_{\text{fus},k})}$:

- si B_k est un réactif, ν_k est négatif et $\Delta_r H^0$ diminue brusquement ;
- si B_k est un produit, ν_k est positif et $\Delta_r H^0$ augmente brusquement.

Application 2

Enthalpie de réaction de la synthèse de l'eau vapeur

À 25 °C *l'enthalpie standard de réaction de la synthèse de l'eau liquide selon l'équation :*

$$H_2(g) + 1/2\,O_2(g) = H_2O(\ell)$$

vaut $\Delta_r H^0(298\text{ K}) = -\,285{,}8\text{ kJ.mol}^{-1}$. *En déduire l'enthalpie standard de la réaction de la synthèse de l'eau vapeur à* 150 °C.

Données :
$C^0_{p,m}(H_2, g) = 28{,}8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$C^0_{p,m}(O_2, g) = 29{,}4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$C^0_{p,m}(H_2O, \ell) = 75{,}3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$C^0_{p,m}(H_2O, v) = 33{,}6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{vap}H^0(H_2O, 373 \text{ K}) = 40{,}7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Le calcul s'effectue en décomposant la transformation en trois étapes : passage de 298 K à 373 K, l'eau étant liquide ; vaporisation de l'eau ; passage de 373 K à 423 K, l'eau étant vapeur :

$$\Delta_r H^0(423 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^{373} \Delta_r C^0_{p,\ell}.\text{d}T + \Delta_{vap}H^0(H_2O, 373 \text{ K}) + \int_{373}^{423} \Delta_r C^0_{p,v}.\text{d}T$$

avec : $\Delta_r C^0_{p,\ell} = C^0_{p,m}(H_2O, \ell) - C^0_{p,m}(H_2, g) - \frac{1}{2} C^0_{p,m}(O_2, g) = 31{,}8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

et : $\Delta_r C^0_{p,v} = C^0_{p,m}(H_2O, v) - C^0_{p,m}(H_2, g) - \frac{1}{2} C^0_{p,m}(O_2, g) = -9{,}9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

soit en prenant garde aux diverses unités utilisées :

$$\Delta_r H^0(423 \text{ K}) = -285{,}8 + 31{,}8.10^{-3} \times (373 - 298) + 40{,}7 - 9{,}9.10^{-3} \times (423 - 373)$$

soit : $\mathbf{\Delta_r H^0(423 \text{ K}) = -243{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 5.***

4 Entropie standard de réaction

4.1. Définition de l'entropie standard de réaction

■ Considérons un système fermé en réaction chimique selon une équation donnée. L'entropie de réaction $\Delta_r S$ est la dérivée partielle de l'entropie S du système par rapport à ξ, T et p étant bloquées.

$$\Delta_r S(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad \textbf{(2.26)}$$

Elle s'exprime simplement en fonction des entropies molaires partielles $S_{m,k}$(*) des constituants du système (*cf.* **2.14**) :

$$\Delta_r S(T, p, \xi) = \sum_k \nu_k . S_{m,k}(T, p, \xi) \qquad \textbf{(2.27)}$$

■ L'entropie standard de réaction du système, $\Delta_r S^0$, caractérise un système dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\Delta_r S^0(T) = \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_k \nu_k . S^0_{m,k}(T) \qquad \textbf{(2.28)}$$

• L'entropie standard de réaction du système, $\Delta_r S^0$, ne dépend que de l'équation et de la température. Elle s'exprime généralement en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

• Les valeurs de $S^0_{m,k}$ étant tabulées pour une certaine valeur T_1 de la température, le calcul de $\Delta_r S^0(T_1)$ est immédiat connaissant l'équation. Le calcul de $\Delta_r S^0$ à une autre température nécessite de savoir comment varie l'entropie standard de réaction avec la température.

(*) Pour éviter toute confusion avec la création d'entropie du système, noté δS_i au premier chapitre, nous considérerons, ici, le constituant B_k d'entropie S_k, et non le constituant B_i.

■ Le signe de $\Delta_r S^0(T)$ traduit l'évolution du désordre du système au cours de la réaction chimique.

• Si $\sum_k \nu_k(g) > 0$, $\Delta_r S^0(T) > 0$.

• Si $\sum_k \nu_k(g) < 0$, $\Delta_r S^0(T) < 0$.

• Si $\sum_k \nu_k(g) = 0$, $\Delta_r S^0(T) \approx 0$.

■ Pour $|\sum_k \nu_k| = 1$, il est fréquent de constater que :
$|\Delta_r S^0(T)| \approx 100 \text{ à } 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

4.2. Influence de la température

■ Pour étudier l'influence de la température, dérivons la relation (2.28) :

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{d\left(\sum \nu_k \cdot S^0_{m,k}(T)\right)}{dT} = \sum_k \nu_k \cdot \frac{dS^0_{m,k}(T)}{dT}$$

Or :
$$\frac{dS^0_{m,k}(T)}{dT} = \frac{C^0_{p,m,k}}{T}$$

d'où :
$$\sum_k \nu_k \cdot \frac{dS^0_{m,k}(T)}{dT} = \sum_k \nu_k \cdot \frac{C^0_{p,m,k}}{T} = \frac{\Delta_r C^0_p(T)}{T}$$

soit :
$$\mathbf{\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C^0_p(T)}{T}} \qquad \textbf{(2.29)}$$

■ Pour calculer l'entropie standard d'une réaction à la température T_2 , connaissant celle-ci à la température T_1 , il suffit d'intégrer la relation différentielle :

$$d(\Delta_r S^0(T)) = \Delta_r C^0_p(T) \cdot \frac{dT}{T}$$

soit :
$$\mathbf{\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C^0_p(T) \cdot \frac{dT}{T}} \qquad \textbf{(2.30)}$$

Comme l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction varie brusquement lors d'un changement d'état. L'*application* 3 (question **c)**) illustre cette propriété.

Application 3

Entropie de réaction de la synthèse de l'eau

Déterminer l'entropie standard de réaction de la synthèse de l'eau selon l'équation :

$$H_2\,(g) + 1/2\, O_2\,(g) = H_2O$$

a) *à* 25 °C **b)** *à* 95 °C **c)** *à* 150 °C

Données :
Les valeurs de capacités thermiques molaires standard et les entropies molaires standard sont données à 298 K *et sont supposées indépendantes de la température :*

$C^0_{p,m}(H_2, g) = 28{,}8\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$C^0_{p,m}(O_2, g) = 29{,}4\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$C^0_{p,m}(H_2O, \ell) = 75{,}3\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$C^0_{p,m}(H_2O, v) = 33{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$S^0_m(H_2, g) = 130{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$S^0_m(O_2, g) = 205\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$S^0_m(H_2O, \ell) = 69{,}9\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
$\Delta_{vap}H^0\ (H_2O, 373\ K) = 40{,}7\ kJ.mol^{-1}$

a) À 25 °C l'eau est liquide, l'entropie standard de réaction se calcule à l'aide de la relation (2.28) :

$$\Delta_r S^0(298\ K) = \sum_k \nu_k \cdot S^0_{m,k}(298\ K)$$

d'où : $\Delta_r S^0(298\ K) =$
$$S^0_m(H_2O, \ell) - S^0_m(H_2, g) - \frac{1}{2}\, S^0_m(O_2, g)$$

et : $\Delta_r S^0(298\ K) = 69{,}9 - 130{,}6 - 0{,}5 \times 205$

soit : $\mathbf{\Delta_r S^0(298\ K) = -163{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

b) À 95 °C l'eau est encore liquide, l'entropie standard de réaction se calcule à l'aide de la relation (2.30) :

$$\Delta_r S^0(368\ K) = \Delta_r S^0(298\ K) + \int_{298}^{368} \Delta_r C^0_{p,\ell} \cdot \frac{dT}{T}$$

d'où, en utilisant la valeur de $\Delta_r C^0_{p,\ell}$ calculée à l'*application* 2 :

$$\Delta_r S^0(368\ K) = -163{,}2 + 31{,}8 \cdot \ln\left(\frac{368}{298}\right)$$

soit : $\mathbf{\Delta_r S^0(368\ K) = -156{,}5\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$

c) À 150 °C l'eau est à l'état de vapeur, le calcul s'effectue en décomposant la transformation en trois étapes : passage de 298 K à 373 K , l'eau étant liquide ; vaporisation de l'eau ; passage de 373 K à 423 K, l'eau étant vapeur.

$$\Delta_r S^0(423\ \text{K}) = \Delta_r S^0(298\ \text{K}) + \int_{298}^{373} \Delta_r C^0_{p,\ell} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{vap} H^0(H_2O, 373\ \text{K})}{T_{vap}} + \int_{373}^{423} \Delta_r C^0_{p,v} \cdot \frac{dT}{T}$$

soit, en utilisant les valeurs de $\Delta_r C^0_{p,\ell}$ et $\Delta_r C^0_{p,v}$ calculées à l'*application* 2 :

$$\Delta_r S^0(423\ \text{K}) = -163{,}2 + 31{,}8 \times \ln\left(\frac{373}{298}\right) + \frac{40{,}7 \cdot 10^3}{373} - 9{,}9 \times \ln\left(\frac{423}{373}\right)$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_r S^0(368\ \text{K}) = -48{,}2\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$

En comparant les valeurs trouvées dans l'*application* 3 pour l'entropie standard de réaction à 25 °C et à 95 °C, on constate qu'elles sont voisines (elles ne diffèrent que de 4 %). En revanche, la valeur trouvée à 150 °C est nettement différente. Ces résultats sont généraux et constituent la seconde partie de l'**approximation d'Ellingham** :

Si l'intervalle de température [T_1 ,T_2] considéré est étroit et en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations des entropies standard de réaction avec la température.

► ***Pour s'entraîner : ex. 6.***

5 Enthalpie libre de réaction

5.1. Définition

■ Soit un système fermé en réaction chimique selon une équation donnée. L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est la dérivée partielle de l'enthalpie G du système par rapport à ξ, T et p étant bloquées.

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial G(T, p, \xi)}{\partial \xi}\right)_{T, p} \quad \textbf{(2.31)}$$

Elle s'exprime simplement en fonction des enthalpies libres molaires partielles $G_{m,i}$, confondues, par définition, avec les potentiels chimiques μ_i des constituants du système (*cf.* **2.14**) :

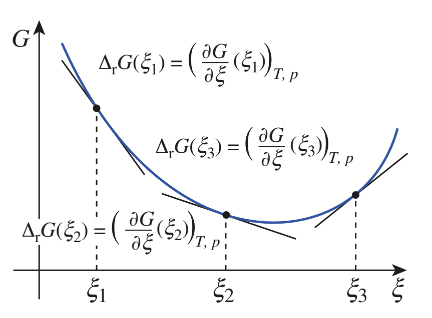
$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i(T, p, \xi) \quad \textbf{(2.32)}$$

L'enthalpie libre de réaction dépend de ξ (*doc.* 4).

■ L'enthalpie libre standard de réaction du système, $\Delta_r G^0$, caractérise un système dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\Delta_r G^0(T) = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i^0(T) \quad \textbf{(2.33)}$$

L'enthalpie libre standard de réaction du système, $\Delta_r G^0$, ne dépend que de l'équation de la réaction et de la température. Elle s'exprime généralement en kJ.mol^{-1}.



Doc. 4. *L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, pente de la tangente à la courbe $G(\xi)$, dépend de l'avancement de la réaction.*

5.2. Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température, dérivons la relation **(2.33)** :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\left(\sum_i \nu_i \,.\, \mu_i^0(T)\right)}{\mathrm{d}T} = \sum_i \nu_i \,.\, \frac{\mathrm{d}\mu_i^0(T)}{\mathrm{d}T}$$

Or (*cf.* **1.43**) :

$$\frac{\mathrm{d}\mu_i^0(T)}{\mathrm{d}T} = -\, S_{\mathrm{m},i}^0(T)$$

d'où :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^0(T)}{\mathrm{d}T} = -\sum_i \nu_i \,.\, S_{\mathrm{m},i}^0(T) = -\,\Delta_r S^0(T)$$

soit :

$$\frac{\mathbf{d}\Delta_r G^0(T)}{\mathbf{d}T} = -\,\Delta_r S^0(T) \qquad \textbf{(2.34)}$$

5.3. Calculs de $\Delta_r G^0$

Suivant les données dont on dispose, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer $\Delta_r G^0(T)$.

5.3.1. $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ sont connues

L'énoncé fournit les expressions de $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$, à toute température, ou donne les valeurs numériques permettant de les déterminer.

Par définition (*cf.* **1.14**) : $G^0 = H^0 - T \,.\, S^0$

d'où :

$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T - T \,.\left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_T$$

soit, à l'aide des relations **(2.21)**, **(2.28)** et **(2.33)** :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \,.\, \Delta_r S^0(T) \qquad \textbf{(2.35)}$$

5.3.2. $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T_0)$ sont connues

L'énoncé fournit l'expression de $\Delta_r H^0(T)$, à toute température, et $\Delta_r G^0(T_0)$, à la température T_0, ou donne les valeurs numériques permettant de les déterminer.

p et *T* étant bloquées, dérivons par rapport à ξ la relation de Gibbs-Helmholtz (*cf.* **1.21**) :

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial (G^0(T)/T)}{\partial T}\right)_\xi\right)_T = \left(\partial\, \frac{(-H^0(T)/T^2)}{\partial \xi}\right)_T$$

soit, à l'aide de **(1.2)** :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial (G^0(T)/T)}{\partial \xi}\right)_T\right)_\xi = -\,\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H^0(T)}{\partial \xi}\right)_T$$

En utilisant les relations **(2.21)** et **(2.33)**, cette expression se réécrit :

$$\frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right) = -\,\frac{1}{T^2} \,.\, \Delta_r H^0(T) \qquad \textbf{(2.36)}$$

À pression constante, cette relation conduit, par intégration, à :

$$\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} = \frac{\Delta_r G^0(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} \,.\, \mathbf{d}T \qquad \textbf{(2.37)}$$

d'où l'expression de $\Delta_r G^0(T)$ à toute température.

5.3.3. $\Delta_r S^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T_0)$ sont connues

L'énoncé fournit l'expression de $\Delta_r S^0(T)$, à toute température, et $\Delta_r G^0(T_0)$, à la température T_0, ou donne les valeurs numériques permettant de les déterminer.

Utilisons, dans ce cas, la relation **(2.34)** : $\dfrac{\mathrm{d}\Delta_r G^0(T)}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^0(T)$

Par intégration, il vient :

$$\Delta_r G^0(T_1) = \Delta_r G^0(T_0) - \int_{T_0}^{T_1} \Delta_r S^0(T)\,.\,\mathrm{d}T \qquad \textbf{(2.38)}$$

Application 4

Enthalpie libre standard de la synthèse de l'eau

Soit la réaction d'équation :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) = H_2O(g)$$

$\Delta_r H^0(298\ \mathrm{K}) = -241{,}8\ \mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}$.

En utilisant les trois méthodes exposées précédemment, déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction :

a) *à* 298 K ; **b)** *à* 1 000 K

Données à 25 °C *(en* $\mathrm{J\,.\,K^{-1}\,.\,mol^{-1}}$*) :*

	$O_2(g)$	$H_2(g)$	$H_2O(g)$
entropie molaire standard S^0_m	205,0	130,6	188,7
capacité thermique molaire standard $C^0_{p,m}$(*)	31,2	28,3	33,6

(*) supposées indépendantes de T.

Pour cette réaction :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298\ \mathrm{K}) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0(T')\,.\,\mathrm{d}T'$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298\ \mathrm{K}) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0(T')\,.\,\frac{\mathrm{d}T'}{T'}$$

Vu les données, $\Delta_r C_p^0(T)$ est indépendant de T :

$$\Delta_r C_p^0(T) = 10{,}8\,.\,10^{-3}\ \mathrm{J\,.\,K^{-1}\,.\,mol^{-1}}$$

d'où : $\Delta_r H^0(T) = -241{,}8 - 10{,}8\,.\,10^{-3}\,.\,(T - 298)$

soit : $\boldsymbol{\Delta_r H^0(T) = -238{,}6 - 10{,}8\,.\,10^{-3}\,.\,T}$ (en $\mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}$)

et : $\Delta_r S^0(T) = -44{,}4 - 10{,}8\,.\,\ln\dfrac{T}{298}$ (en $\mathrm{J\,.\,K^{-1}\,.\,mol^{-1}}$)

soit : $\boldsymbol{\Delta_r S^0(T) = (17{,}1 - 10{,}8\,.\,\ln T)\,.\,10^{-3}}$ (en $\mathrm{kJ\,.\,K^{-1}\,.\,mol^{-1}}$)

a) À 298 K :

$$\Delta_r G^0(298\ \mathrm{K}) = \Delta_r H^0(298\ \mathrm{K}) - 298\,.\,\Delta_r S^0(298\ \mathrm{K})$$
$$= -241{,}8 + 298 \times 44{,}4\,.\,10^{-3}$$

soit : $\boldsymbol{\Delta_r G^0(298\ \mathrm{K}) = -228{,}6\ \mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}}$

b) Calculons à présent $\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K})$:

■ À l'aide de la relation **(2.35)** :

$$\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K}) = \Delta_r H^0(1\,000\ \mathrm{K}) - 1\,000\,.\,\Delta_r S^0(1\,000\ \mathrm{K})$$

soit, à l'aide des expressions établies ci-dessus :

$$\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K}) = -238{,}6 - 10{,}8\,.\,10^{-3} \times 1\,000 - 1\,000 \times (17{,}1 - 10{,}8 \times \ln 1\,000)\,.\,10^{-3}$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K}) = -191{,}9\ \mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}}$

■ À l'aide de la relation **(2.37)**, il vient :

$\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K})$

$$= 1\,000\,.\left(\frac{\Delta_r G^0(298)}{298} - \int_{298}^{1000} \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}\,.\,\mathrm{d}T\right)$$

$$= 1\,000\,.\left(\frac{-228{,}6}{298} + \int_{298}^{1000} \frac{238{,}6 + 10{,}8\,.\,10^{-3}T}{T^2}\,.\,\mathrm{d}T\right)$$

$$= 1\,000\,.\left(\frac{-228{,}6}{298} - \left[\frac{238{,}6}{T}\right]_{298}^{1000} + 10{,}8\,.\,10^{-3}\,[\ln T]_{298}^{1000}\right)$$

soit : $\boldsymbol{\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K}) = -191{,}9\ \mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}}$

■ À l'aide de la relation **(2.38)**, il vient :

$$\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K}) = \Delta_r G^0(298) - \int_{298}^{1000} \Delta_r S^0(T)\,.\,\mathrm{d}T$$

$$= -228{,}6 - \int_{298}^{1000} (17{,}1 - 10{,}8\,.\,\ln T)\,.\,10^{-3}\,.\,\mathrm{d}T$$

$$= -228{,}6 - 17{,}1\,.\,10^{-3}\,.\,[T]_{298}^{1000} + 10{,}8\,.\,10^{-3}\,.\,[T\,.\,\ln T - T]_{298}^{1000}$$

soit : $\boldsymbol{\Delta_r G^0(1\,000\ \mathrm{K}) = -191{,}9\ \mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}}$

6 Grandeurs standard de formation

6.1. Réaction standard de formation

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle *une mole* de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T.

Exemples :

■ L'équation de la réaction standard de formation du dioxyde de carbone est :

$$C(graph.) + O_2(g) = CO_2(g)$$

En revanche, l'équation :

$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$$

n'est pas l'équation de la réaction standard de formation du dioxyde de carbone.

■ L'équation de la réaction standard de formation de l'hydroxyde de fer (II) est :

$$Fe(s) + H_2(g) + O_2(g) = Fe(OH)_2(s)$$

et non : $Fe^{2+}(aq) + 2\,HO^-(aq) = Fe(OH)_2(s)$

La donnée de la température T est importante lorsque l'état standard de référence des éléments constitutifs dépend de T.

Exemple :

L'aluminium fond à 660 °C et bout à 2 467 °C ; la réaction standard de formation de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 dépend donc de la température considérée :

- pour $\theta \leqslant 660$ °C : $2\,Al(s) + \frac{3}{2} O_2(g) = Al_2O_3(s)$
- pour $660\text{ °C} \leqslant \theta \leqslant 2\,467$ °C : $2\,Al(\ell) + \frac{3}{2} O_2(g) = Al_2O_3(s)$
- pour $\theta \geqslant 2\,467$ °C : $2\,Al(g) + \frac{3}{2} O_2(g) = Al_2O_3(s)$

6.2. Définition d'une grandeur standard de formation

La grandeur standard de formation $\Delta_f X^0$ d'une substance B est celle de la réaction standard de formation de cette espèce à la température considérée :

[corps simples correspondant aux éléments constitutifs de B dans leur état standard de référence.] $\longrightarrow B$ $\quad \Delta_r X^0(T) = \Delta_f X^0_B(T)$

On définit ainsi :
• l'enthalpie standard de formation de B : $\Delta_f H_B^0(T)$
• l'entropie standard de formation de B : $\Delta_f S_B^0(T)$
• l'enthalpie libre standard de formation de B : $\Delta_f G_B^0(T)$

Les grandeurs standard de formation d'un *corps simple* dans son état standard de référence sont nulles à toute température.

Ainsi : $\Delta_f X^0(O_2(g)) = 0$; $\Delta_f X^0(Cl_2(g)) = 0$; $\Delta_f X^0(C(\text{graphite})) = 0$, mais $\Delta_f X^0(C(\text{diamant})) \neq 0$, où X représente H, G ou S.

6.3. Détermination des grandeurs standard de formation

6.3.1. Enthalpies standard de formation

Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ se déduisent des mesures calorimétriques, soit directement, lorsque la réaction standard de formation peut être réalisée, soit indirectement, lorsque ce n'est pas le cas (*cf.* § 6.4.).

Les *tables de données thermodynamiques* fournissent généralement $\Delta_f H^0$ à 298 K.

Il ne faut pas confondre l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(T)$ d'un corps et l'enthalpie molaire standard $H_m^0(T)$. Illustrons cette différence sur l'exemple d'un corps simple.

• Considérons le cas du dioxygène gazeux. À toute température, son enthalpie standard de formation est nulle :

$$\Delta_f H^0(O_2(g))(T) = 0$$

• Considérons à présent l'enthalpie molaire de $O_2(g)$ à deux températures, T_1 et T_2. Soit $C_p^0(O_2(g), T)$, la capacité thermique molaire standard sous pression constante du dioxygène ; alors :

$$H_m^0(O_2(g), T_2) - H_m^0(O_2(g), T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\,m}^0(O_2(g), T)\,.\,dT \neq 0$$

Donc à l'une au moins des deux températures, $H_m^0(O_2(g), T)$ n'est pas nulle.

6.3.2. Entropies standard de formation

Les entropies molaires standard sont connues de manière absolue (*cf.* § 1.2.) ; l'entropie standard de formation s'en déduit directement :

$$\Delta_f S^0(T) = \sum_k \nu_k \,.\, S_{m,k}^0(T) \qquad \textbf{(2.39)}$$

6.3.3. Enthalpies libres standard de formation

Elles se calculent à partir de $\Delta_f H^0(T)$ et $\Delta_f S^0(T)$, à l'aide de la relation :

$$\Delta_f G^0(T) = \Delta_f H^0(T) - T \,.\, \Delta_f S^0(T) \qquad \textbf{(2.40)}$$

Nous verrons, au *chapitre* 3, qu'elles peuvent aussi se déterminer à partir de la mesure de la constante d'équilibre de la réaction standard de formation.

Remarque :
Dans certaines tables de données thermodynamiques, à 298 K, $\Delta_f G^0(B)$ est notée $\mu^0(B)$ ou $G^0_m(B)$, et $\Delta_f H^0(B)$, $H^0_m(B)$. Ceci revient à écrire conventionnellement que, pour un corps simple dans son état standard de référence à 298 K, $G^0_m(B) = \mu^0(B) = 0$ et $H^0_m(B) = 0$. Une telle notation est à proscrire, même si certains énoncés de concours l'utilisent (à tort, bien sûr). En effet, si B est un corps simple dans son état standard de référence :

- *$\Delta_f H^0(B)$, par exemple, est nulle à toute température alors que $H^0_m(B)$ dépend de T (cf. § 6.3.1.) ;*
- *la relation $G^0_m(B) = H^0_m(B) - T \cdot S^0_m(B)$ est incohérente, $S^0_m(B)$ n'étant nulle qu'à 0 K.*

6.4. Grandeurs de réaction et grandeurs de formation

6.4.1. Enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation

Considérons la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III), Fe_2O_3, en oxyde de fer (II), FeO, par le monoxyde de carbone CO ; son équation s'écrit :

(1) $Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3\,FeO(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta_r H^0_1$

Écrivons les équations des réactions standard de formation des réactifs et des produits participant à la réaction (1) à 298 K :

(2) $3\,Fe(s) + 2\,O_2(g) = Fe_3O_4(s)$ $\quad \Delta_f H^0(Fe_3O_4) = -1\,118{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$

(3) $C(graph.) + \frac{1}{2}\,O_2(g) = CO(g)$ $\quad \Delta_f H^0(CO) = -110{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

(4) $Fe(s) + \frac{1}{2}\,O_2(g) = FeO(s)$ $\quad \Delta_f H^0(FeO) = -272{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$

(5) $C(graph.) + O_2(g) = CO_2(g)$ $\quad \Delta_f H^0(CO_2) = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

Il est facile de vérifier que l'équation **(1)** peut être retrouvée à partir des équations **(2)**, **(3)**, **(4)** et **(5)** :

(1) = 3 × **(4)** + **(5)** – **(2)** – **(3)**

L'enthalpie étant une fonction extensive :

$$\Delta_r H^0_1 = 3 \times \Delta_r H^0_4 + \Delta_r H^0_5 - \Delta_r H^0_2 - \Delta_r H^0_3$$

soit : $\Delta_r H^0_1 = 3\Delta_f H^0(FeO) + \Delta_f H^0(CO_2) - \Delta_f H^0(Fe_3O_4) - \Delta_f H^0(CO)$

d'où : $\Delta_r H^0_1 = 19{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

Le résultat obtenu ici est général :

L'enthalpie standard de toute réaction est égale à la somme des enthalpies standard de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H^0_i(T) \qquad \textbf{(2.41)}$$

Rappelons que, par convention :
- $\nu_i > 0$ pour un produit ;
- $\nu_i < 0$ pour un réactif.

6.4.2. Généralisation

L'enthalpie libre standard de réaction peut être déterminée à partir de l'enthalpie libre standard de formation ; ainsi :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G^0_i(T) \qquad \textbf{(2.42)}$$

Pour l'entropie, on utilise de préférence les entropies absolues molaires des réactifs et des produits (*cf.* **2.39**) :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_k \nu_k \, . \, S^0_{m,k}(T)$$

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 7, 8, 9, 10, 11 et 12.***

6.5. Grandeur de formation des ions en solution aqueuse

À partir des corps simples, la formation d'ions en solution aqueuse donne simultanément des cations et des anions ; ainsi :

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{H_2O} 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-\,(aq) \qquad \Delta_r X^0$$

Pour cette réaction :

$$\Delta_r X^0 = 2\,\Delta_f X^0(H^+(aq)) + 2\,\Delta_f X^0(Cl^-(aq)) - \Delta_f X^0(H_2(g)) - \Delta_f X^0(Cl_2(g))$$

Comme, à toute température, $\Delta_f X^0(H_2(g)) = \Delta_f X^0(Cl_2(g)) = 0$, il vient :

$$\Delta_r X^0 = 2\,\Delta_f X^0(H^+(aq)) + 2\,\Delta_f X^0(Cl^-(aq))$$

Expérimentalement, on ne sait déterminer que $\Delta_r X^0$. Pour déterminer la grandeur de formation de n'importe quel ion, il est nécessaire de fixer conventionnellement les grandeurs de formation d'un ion choisi arbitrairement. Les conventions concernent l'ion $H^+(aq)$:

Par convention, à toute température :

$$\Delta_f H^0(H^+(aq)) = 0 \quad ; \quad \Delta_f G^0((H^+(aq)) = 0$$
$$S^0(H^+(aq)) = 0 \quad ; \quad C^0_{p,m}((H^+(aq)) = 0$$

Les autres grandeurs sont calculées de proche en proche.

Application 5

Enthalpies de formation d'ions

Soit les deux réactions d'équations :

(1) $H_2(g) + Cl_2(g) \;=\; 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$

(2) $2\,Na(s) + Cl_2(g) \;=\; 2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$

avec, à 298 K :
$\Delta_r H_1^0 = -\,334{,}2\ kJ\,.\,mol^{-1}$; $\Delta_r H_2^0 = -\,814{,}8\ kJ\,.\,mol^{-1}$.

En déduire l'enthalpie standard de formation des ions chlorure et sodium.

Les enthalpies standard des réactions s'expriment à l'aide des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits ; d'où l'égalité suivante :

$$\Delta_r H_1^0 = 2\,\Delta_f H^0(H^+(aq)) + 2\,\Delta_f H^0(Cl^-(aq)) - \Delta_f H^0(H_2(g)) - \Delta_f H^0(Cl_2(g))$$

Or :

$$\Delta_f H^0(H^+(aq)) = 0 \;,\; \Delta_f H^0(H_2(g)) = 0$$

et :

$$\Delta_f H^0(Cl_2(g)) = 0$$

d'où :

$$\boldsymbol{\Delta_f H^0(Cl^-(aq)) = \tfrac{1}{2}\,\Delta_r H_1^0 = -\,167{,}1\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_2^0 = 2\,\Delta_f H^0(Na^+(aq)) + 2\,\Delta_f H^0(Cl^-(aq)) - 2\,\Delta_f H^0(Na(s)) - \Delta_f H^0(Cl_2(g))$$

Or :

$$\Delta_f H^0(Na(s)) = 0 \quad \text{et} \quad \Delta_f H^0(Cl_2(g)) = 0$$

d'où : $\boldsymbol{\Delta_f H^0(Na^+(aq))} = \tfrac{1}{2}\,\Delta_r H_2^0 - \Delta_f H^0(Cl^-(aq))$

$$\boldsymbol{= -\,240{,}3\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

CQFR

- Pour tout constituant B_i d'un système fermé où se déroule la réaction d'équation $\sum_i \nu_i . B_i = 0$:

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i . \xi(t) \quad \text{et} \quad \mathrm{d}n_i(t) = \nu_i . \mathrm{d}\xi(t)$$

où $\xi(t)$ est l'avancement de la réaction.

- Par définition, la grandeur de réaction à T, p et ξ est la dérivée partielle de X par rapport à ξ, T et p étant bloquées. Elle est notée $\Delta_r X$:

$$\Delta_r X(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial X(T, p, \xi)}{\partial \xi}\right)_{T,\, p}$$

De par sa définition, $\Delta_r X$ a la dimension de X divisée par celle de la quantité de matière (mol).

- Lorsque les constituants sont dans leur état standard, la grandeur de réaction $\Delta_r X$ est la grandeur standard de réaction $\Delta_r X^0(T)$:

$$\Delta_r X^0(T) = \left(\frac{\partial X^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i . X^0_{\mathrm{m},\, i}(T)$$

où $X^0_{\mathrm{m},\, i}(T)$ est la grandeur molaire standard du constituant B_i.

$\Delta_r X^0$ n'est fonction que de la température, les constituants du système étant tous dans leur état standard.

$\Delta_r X^0$ ne dépend pas de l'avancement, contrairement à $\Delta_r X$.

- Pour la réaction d'équation $\sum_i \nu_i . B_i = 0$, on définit :

• **L'enthalpie standard de réaction :**

$$\Delta_r H^0(T) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i . H^0_{\mathrm{m},\, i}(T)$$

• **L'entropie standard de réaction :**

$$\Delta_r S^0(T) = \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i . S^0_{\mathrm{m},\, i}(T)$$

si $\sum_i \nu_i(\mathrm{g}) > 0$ alors $\Delta_r S^0(T) > 0$

si $\sum_i \nu_i(\mathrm{g}) < 0$ alors $\Delta_r S^0(T) < 0$

si $\sum_i \nu_i(\mathrm{g}) = 0$ alors $\Delta_r S^0(T) \approx 0$.

• **La capacité thermique standard de réaction :**

$$\Delta_r C^0_p(T) = \sum_i \nu_i . C^0_{p,\mathrm{m},i}(T) \qquad \text{avec} \qquad C^0_{p,\mathrm{m},i} = \frac{\mathrm{d}H^0_{\mathrm{m},\, i}}{\mathrm{d}T}$$

• **L'enthalpie libre standard de réaction :**

$$\Delta_r G^0(T) = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i . G^0_{\mathrm{m},i}(T) = \sum_i \nu_i . \mu^0_i(T)$$

avec :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T . \Delta_r S^0(T)$$

CQFR

LOI DE KIRCHHOFF

La dérivée, par rapport à la température, de l'enthalpie standard de réaction est égale à la capacité thermique standard de réaction sous pression constante, $\Delta_r C_p^0(T)$:

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0(T)$$

- De même, l'enthalpie libre standard de réaction, $\Delta_r G^0$(T), et l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S^0$(T), dépendent de la température :

$$\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$$

LOI DE GIBBS-HELMHOLTZ

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} \cdot \Delta_r H^0(T)$$

RÉACTION STANDARD DE FORMATION

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle **une mole** de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T.

- La grandeur standard de formation $\Delta_f X^0$ d'une substance B est celle de la réaction standard de formation de cette espèce à la température considérée :

$$\begin{bmatrix} \text{corps simples correspondant aux} \\ \text{éléments constitutifs de } B \text{ dans leur} \\ \text{état standard de référence} \end{bmatrix} \longrightarrow B \qquad \Delta_r X^0(T) = \Delta_f X_B^0(T)$$

- Les enthalpies standard et les enthalpies libres standard de réaction se déterminent à partir des enthalpies standard et des enthalpies libres standard de formation, alors que les entropies standard de réaction se calculent à partir des entropies molaires absolues :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0(T) \quad ; \quad \Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G_i^0(T) \quad ; \quad \Delta_r S^0(T) = \sum_k \nu_k \cdot S_{m,k}^0(T)$$

- Par convention, à toute température :

$$\Delta_f H^0(H^+(aq)) = 0 \quad ; \quad \Delta_f G^0(H^+(aq)) = 0 \quad ; \quad S_m^0(H^+(aq)) = 0 \quad ; \quad C_{p,m}^0(H^+(aq)) = 0$$

Exercices

Parmi les exercices proposés, certains ont pour but de réviser les notions étudiées en première année et nécessaires à la compréhension du cours de seconde année.
Constante du gaz parfait : $R = 8{,}314\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

1 Entropies standard

1) Calculer l'entropie molaire standard du méthanol liquide à 45 °C.

2) Calculer l'entropie molaire standard du méthanol gazeux à 100 °C. **SOS**

Données :
Pour le méthanol liquide, à 298 K *:*
$S^0_m = 127{,}0\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$ *;* $C^0_{p,m,\ell} = 81{,}6\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$;
$\theta^0_{vap} = 65$ °C *;* $\Delta_{vap}H^0 = 38{,}0\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.
Pour le méthanol gazeux : $C^0_{p,m,g} = 45{,}2\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

SOS : • *Revoir si nécessaire le* document 8 *du* chapitre 1*,*
• *N'utiliser que des températures absolues (en* K*).*



*Entropie standard du benzène gazeux

1) a) Rappeler l'expression différentielle de dH pour une transformation élémentaire réversible au cours de laquelle le travail transféré est celui des forces de pression.

b) En déduire, pour une mole de gaz parfait, l'expression de dS en fonction des variables p et T. **SOS**

2) Calculer l'entropie standard du benzène gazeux à 25 °C, en négligeant les variations d'entropie accompagnant les changements de pression des phases condensées et en assimilant le benzène à un gaz parfait. **SOS**

Données pour le benzène B :
$T_{fus}(B) = 278{,}5$ K ; $\Delta_{fus}H^0(B) = 9\,865\ \mathrm{J.mol^{-1}}$;
$S^0_m\,(B)(\mathrm{cr}) = 128{,}74\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$ à 278,5 K ;
$C_{p,m}(B)(\ell) = 133{,}8\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.
$\Delta_{vap}H(B) = 33{,}86\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$, sous $p(\mathrm{sat})(B) = 0{,}127$ bar à 298 K.

SOS : 1) b) *Pour un gaz parfait, établir au préalable la relation :* $\delta Q_p = C_p\,.\,\mathrm{d}T - V\,.\,\mathrm{d}p$ *à l'aide de l'expression différentielle de* dH.
2) *Décomposer la transformation en une suite d'étapes réversibles.*



Température de flamme adiabatique

Déterminer la température maximale théorique T_{max} de la combustion isobare du monoxyde de carbone dans les trois cas suivants :

a) avec la quantité stœchiométrique de dioxygène ;

b) avec des réactifs pris en quantités équimolaires ;

c) avec la quantité stœchiométrique d'air.

On supposera la combustion suffisamment rapide pour qu'elle puisse être considérée comme adiabatique. L'air est constitué d'un volume de O_2 et de quatre volumes de N_2. **SOS**

Données à 298 K *:*
• Pour la réaction d'équation :

$$CO(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) = CO_2(g)$$

$\Delta_r H^0(298\ \mathrm{K}) = -\,282{,}98\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.
• Capacités thermiques standard ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$) :
CO_2 : $44{,}22 + 8{,}79.10^{-3}.T$; N_2 : $28{,}58 + 3{,}77.10^{-3}.T$
O_2 : $29{,}96 + 4{,}18.10^{-3}.T$; CO : $29{,}31 + 3{,}07.10^{-3}.T$

(D'après Concours Centrale-Supélec MP.)

SOS : • *Décomposer la transformation en deux étapes :*
– combustion du monoxyde de carbone à 298 K *;*
– chauffage du système obtenu après combustion de 298 K *à* T_{max}.
• *Utiliser* $C^0_{p\,\text{système}} = \sum_i n_i\,.\,C^0_{p,m,i}$ *pour les espèces* B_i *présentes après combustion.*

4 Combustion d'un mélange

On considère un mélange de propane C_3H_8 et de butane C_4H_{10}. La densité, par rapport à l'air, du mélange à l'état gazeux est, à 25 °C et sous 1,0 bar, $d = 1{,}623$.

1) Déterminer :

a) la composition volumique du mélange ; **SOS**

b) le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'un volume V du mélange.

2) Calculer :

a) le pouvoir calorifique du mélange à 25 °C sous 1,0 bar, exprimé en $\mathrm{kJ.m^{-3}}$;

b) la température de flamme théorique, le gaz étant brûlé avec la quantité d'air stœchiométrique. On admettra que seulement 90 % de la chaleur dégagée par la combustion sert à chauffer les produits de la combustion. **SOS**

Données à 298 K *:*
• Enthalpies standard de combustion ($\mathrm{kJ.mol^{-1}}$), l'eau obtenue étant vapeur :
propane : – 2 030 ; butane : – 2 640 .
• Capacités thermiques standard ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$) :
CO_2 : $44{,}22 + 8{,}79.10^{-3}.T$; N_2 : $28{,}58 + 3{,}77.10^{-3}.T$;
$H_2O(g)$: $30{,}54 + 10{,}29.10^{-3}.T$.
• Masse volumique de l'air à 25 °C et sous 1,0 bar :
$\rho = 1{,}293\ \mathrm{kg.m^{-3}}$.

(D'après Concours Centrale-Supélec MP.)

SOS : 1) • *Revoir la définition de la densité d'un gaz par rapport à l'air.*
• *Utiliser la masse molaire moyenne du mélange.*
2) *Relire le* S.O.S. *de l'*exercice 3.



Enthalpie de réaction de la synthèse du chlorure de cadmium

1) Écrire l'équation de la réaction de synthèse du chlorure de cadmium à partir du dichlore gazeux et du cadmium avec les nombres stœchiométriques les plus petits possibles.

2) Déterminer l'enthalpie de réaction de cette synthèse
a) à 250 °C ; **b)** à 450 °C ; **c)** à 750 °C.

Données :
Pour la réaction étudiée : $\Delta_r H^0$ (298 K) = – 391,6 kJ . mol^{-1}.

	cadmium Cd	dichlore Cl_2	chlorure de cadmium $CdCl_2$
$C^0_{p,m}(s)$ (J . K^{-1} . mol^{-1})	26,0	-	74,7
$C^0_{p,m}(\ell)$ (J . K^{-1} . mol^{-1})	29,7	-	79,7
$C^0_{p,m}(g)$ (J . K^{-1} . mol^{-1})	-	33,9	-
θ^0_{fus} (°C)	321	-	568
θ^0_{vap} (°C)	765	-	960
$\Delta_{fus}H^0$ (kJ . mol^{-1})	6,1	-	22,2



Entropie de la réaction de synthèse du benzène par Berthelot

En 1862, Marcellin Berthelot réalisa la synthèse du benzène C_6H_6 à partir de l'acétylène gazeux C_2H_2 selon la réaction d'équation : $3\ C_2H_2(g) = C_6H_6$

Déterminer l'entropie standard de réaction de cette synthèse :
a) à 25 °C ; **b)** à 70 °C ; **c)** à 100 °C.

Données :

	$C^0_{p,m}(\ell)$ (J . K^{-1} . mol^{-1})	$C^0_{p,m}(g)$ (J . K^{-1} . mol^{-1})	θ^0_{vap} (°C)	S^0_m(298 K) (J . K^{-1} . mol^{-1})
benzène C_6H_6	134	82	80	173
acétylène C_2H_2	-	44	-	201

$\Delta_{vap}H^0$(benzène) = 33,86 kJ . mol^{-1}



Synthèse du méthanol

Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur, par la réaction d'équation :

$$CO(g) + 2\ H_2(g) = CH_3OH(g)$$

1) Déterminer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de réaction de cette synthèse à 298 K.

2) En supposant l'enthalpie standard et l'entropie standard indépendantes de la température, déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 650 K.

3) Exprimer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ pour cette réaction.
Calculer leurs valeurs à 650 K, puis celle de $\Delta_r G^0$(650 K).
Conclure.

Données à 298 K *:*
Enthalpies standard de formation (kJ . mol^{-1}), entropies molaires standard absolues (J . K^{-1} . mol^{-1}) et capacités thermiques standard (J . K^{-1} . mol^{-1}) :

	CO	H_2	$CH_3OH(g)$
$\Delta_f H^0$	– 110,5	0	– 201,2
S^0_m	197,7	130,7	238,0
$C^0_{p,m}$	28,6	27,8	8,4 + 0,125 T



Oxydations de l'ammoniac

1) Écrire les équations des oxydations de l'ammoniac par le dioxygène, les coefficients stœchiométriques étant entiers et minimaux :
a) en monoxyde d'azote et eau (vapeur) ;
b) en diazote et eau (vapeur).

2) Calculer, pour chacune de ces réactions, les enthalpies et entropies standard de réaction à 298 K.

3) En supposant ces grandeurs indépendantes de la température, exprimer les enthalpies libres standard de ces deux réactions en fonction de *T*.

Sachant que la réaction la plus favorisée, d'un point de vue thermodynamique, est celle de plus basse enthalpie libre standard, déterminer, à 800 °C, la réaction la plus favorisée.

Données à 298 K *:*
Enthalpies standard de formation (kJ . mol^{-1}) et entropies molaires standard absolues (J . K^{-1} . mol^{-1}) :

	N_2	O_2	NO	$H_2O(g)$	NH_3
$\Delta_f H^0$	0	0	90	– 242	– 46
S^0_m	192	205	211	189	193



De l'enthalpie libre à l'enthalpie et à l'entropie

À diverses températures *T*, on relève les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard $\Delta_r G^0$ relatives aux réactions d'obtention des oxydes de cuivre (I) et (II) ($\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont considérées comme indépendantes de *T*) :

(1) $4\,Cu(s) + O_2(g) = 2\,Cu_2O(s)$
(2) $2\,Cu(s) + O_2(g) = 2\,CuO(s)$

1) Déterminer $\Delta_r H_i^0$ et $\Delta_r S_i^0$ pour ces deux réactions ; en déduire les expressions $\Delta_r G_i^0(T)$.

2) On considère la réaction **(3)** de médiamutation de CuO et Cu en Cu_2O ; déterminer $\Delta_r G_3^0(T)$ pour cette réaction.

3) Soit la réaction **(4)** : $2\,Cu_2O(s) + O_2(g) = 4\,CuO(s)$
Déterminer $\Delta_r G_4^0(T)$ pour cette réaction.

Données :

T(K)	300	800
$\Delta_r G_1^0$ (kJ.mol^{-1})	– 300	– 230
$\Delta_r G_2^0$ (kJ.mol^{-1})	– 260	– 170



Relation de Gibbs-Helmholtz

Pour la réaction de Boudouard :

$$C(s) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$$

$\Delta_r G^0(298\text{ K}) = 120{,}2\text{ kJ.mol}^{-1}$;
$\Delta_r H^0(298\text{ K}) = 172{,}5\text{ kJ.mol}^{-1}$.

1) Établir la relation de Gibbs-Helmholtz relative à $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$.

2) En déduire $\Delta_r G^0(400\text{ K})$, en supposant que $\Delta_r H^0$ reste constante sur l'intervalle de température considéré.



Synthèse de l'eau

Soit la synthèse de l'eau en phase gazeuse d'équation :

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction est donnée (en J.mol^{-1}) par la relation :

$$\Delta_r G^0(T) = -\,495\,000 + 7{,}80.T.\ln T + 33{,}0.T + 0{,}010.T^2$$

1) Exprimer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(T)$, l'entropie standard $\Delta_r S^0(T)$ et la capacité thermique standard $\Delta_r C_p^0(T)$ de réaction pour cette synthèse.

2) Calculer $\Delta_r H^0(1\,500\text{ K})$, $\Delta_r S^0(1\,500\text{ K})$, $\Delta_r C_p^0(1\,500\text{ K})$ et $\Delta_r G^0(1\,500\text{ K})$.



Calcul à partir de $\Delta_r H^0(T)$

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ de la synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :

$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{3}{2}\,H_2(g) = NH_3(g)$$

varie avec la température selon :

$$\Delta_r H^0 = -\,1{,}97.10^{-6}.T^3 + 1{,}54.10^{-2}.T^2 - 31{,}2.T - 38\,200 \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

1) Exprimer $\Delta_r C_p^0(T)$, $\Delta_r G^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ de cette réaction.

2) Calculer ces grandeurs pour $\theta = 450$ °C.

Donnée à 298 K *:*
$\Delta_f G^0(NH_3, g) = -\,16{,}5\text{ kJ.mol}^{-1}$.



Du calcaire à la chaux vive

Le calcaire est principalement constitué de carbonate de calcium $CaCO_3$. Par chauffage, il conduit à l'oxyde de calcium ou chaux vive CaO selon l'équation :

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2$$

1) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$, l'entropie standard $\Delta_r S^0$ et l'enthalpie standard $\Delta_r G^0$ de réaction à 298 K.

2) Donner les expressions de ces mêmes grandeurs $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.

3) On appelle *température d'inversion*, la température T_i pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$. Déterminer la température d'inversion de cette réaction.

Données à 298 K *:*
Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1}), entropies molaires standard absolues S_m^0(J.K^{-1}.mol^{-1}) et capacités molaires thermiques standard $C_{p,m}^0$ (J.K^{-1}.mol^{-1}) :

	CO_2(g)	CaO(s)	$CaCO_3$(s)
$\Delta_f H^0$	– 394	– 634	– 1 207
S_m^0	214	40	90
$C_{p,m}^0$	46	48	111

UTILISATIONS DES ACQUIS

14 *Changement d'état du thiophène

1) Justifier le fait que, dans le tableau de données, $\Delta_f H^0(H_2) = 0$ et $\Delta_f G^0(H_2) = 0$.

2) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de réaction pour la vaporisation d'une mole de thiophène C_4H_4S à 298 K.

3) Calculer la pression de vapeur saturante au-dessus du thiophène liquide à 298 K en utilisant les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et gazeux. **SOS**

4) Calculer l'entropie absolue du thiophène gaz à 298 K.

5) L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisée par *hydrodésulfuration* selon la réaction d'équation :

$$C_4H_4S(g) + 4\,H_2(g) = C_4H_{10}(g) + H_2S(g)$$

Déterminer, pour cette réaction, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ à 298 K.

Données à 298 K *:*

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$), entropies molaires standard absolues S^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) et enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^0$ ($kJ.mol^{-1}$) :

	$\Delta_f H^0$	S^0_m	$\Delta_f G^0$
thiophène(g)	117	–	123
thiophène(ℓ)	80	180	120
butane(g)	– 127	310	– 14
dihydrogène(g)	0	130	0
sulfure d'hydrogène(g)	– 21	–	– 32

SOS : 3) *Revoir si nécessaire les* paragraphes 4.4., 4.5. *et* 5.2. *du* chapitre 1.



**Ébullition du méthanol

1) Déterminer les enthalpies libres standard de formation du méthanol gazeux et du méthanol liquide, sous un bar, à 64,7 °C. En déduire ce que représente cette température pour le méthanol.

2) Établir les relations exprimant, en fonction de la température, les entropies standard de formation $\Delta_f S^0(g)$ et $\Delta_f S^0(\ell)$, et les enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^0(g)$ et $\Delta_f G^0(\ell)$ du méthanol gazeux et du méthanol liquide.

3) En supposant que le méthanol gazeux se comporte comme un gaz parfait et que le potentiel chimique du méthanol liquide est indépendant de la pression, déterminer l'expression donnant le logarithme népérien de la pression de vapeur saturante du méthanol en fonction de la température.

Vérifier l'expression obtenue pour $\theta = 64{,}7$ °C et déterminer la température d'ébullition du méthanol sous 0,050 bar.

Données à 298 K *:*

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$), entropies molaires standard absolues S^0_m ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^0$ ($kJ.mol^{-1}$) et capacités molaires thermiques standard $C^0_{p,m}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0_m	$C^0_{p,m}$
méthanol (ℓ)	– 238,34	– 166,07	126,6	81,5
méthanol (g)	– 200,97	– 161,72	237,4	43,9
H_2(g)	0	0	130,4	28,8
C(graph.)	0	0	5,68	8,57
O_2(g)	0	0	204,8	29,3

SOS : • 3) *Revoir si nécessaire les* paragraphes 4.4., 4.5. *et* 5.2. *du* chapitre 1 *pour l'équilibre :* Me OH(ℓ) = Me OH(v).

• *Utiliser les relations :*

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i . \Delta_f G^0_i = \sum_i \nu_i . \mu^0_i$$



*Isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène

On considère, à 298 K et sous une pression totale de 1,0 bar, l'isomérisation du (*E*)-but-2-ène en (*Z*)-but-2-ène.

1) Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction.

2) On considère initialement un système constitué d'une mole de (*E*)-but-2-ène.

Pour un avancement ξ de la réaction, exprimer les pressions partielles du (*E*)-but-2-ène et du (*Z*)-but-2-ène, et donner l'expression de l'enthalpie libre du système G en fonction des potentiels chimiques standard $\mu^0(Z)$ et $\mu^0(E)$ des constituants et de l'avancement ξ. **SOS**

3) Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^0$ et de ξ. Déterminer la valeur de ξ telle que $\Delta_r G = 0$.

4) Représenter l'allure de la fonction $Y = G - \mu^0(E)$, en fonction de ξ.

Préciser les valeurs de la fonction Y et de $\Delta_r G$ pour $\xi = 0$ et $\xi = 1$.

Données à 298 K *:*

	(*E*)-but-2-ène	(*Z*)-but-2-ène
$\Delta_f H^0$(298 K) ($kJ.mol^{-1}$)	– 10,05	– 5,69
S^0_m(298 K) ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	296,2	300,5

SOS : 2) *Faire un tableau d'avancement ; utiliser la loi de Dalton* $p_i = x_i . p$ *et la relation* $G = \sum_i \nu_i . \mu^0_i$.

3 Affinité chimique ; évolution et équilibre chimique

OBJECTIFS

- Connaître la définition de l'affinité chimique $\mathcal{A}$ d'un système et savoir relier cette grandeur à la création d'entropie accompagnant une réaction chimique.
- Connaître le critère d'évolution d'un système à l'aide de l'affinité chimique $\mathcal{A}$ ou de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.
- Connaître la définition de la constante d'équilibre thermodynamique K^0, et savoir l'exprimer en fonction de la nature du système étudié.
- Savoir exprimer et utiliser la relation de Van't Hoff.

PRÉREQUIS

- Définitions de l'enthalpie libre G et de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$; expression de la différentielle dG (*cf. chap.* 1 *et* 2).
- Expressions des potentiels chimiques d'un constituant gazeux, liquide ou solide dans un mélange idéal (*cf. chap.* 1).
- Relation de Gibbs-Helmholtz (*cf. chap.* 1 *et* 2).
- Relation de Guldberg et Waage appliquée aux solutions aqueuses (*cf.* 1*re année*).



Lorsque l'on considère un système formé de plusieurs constituants physico-chimiques, deux questions se posent :

• Ce système va-t-il évoluer, et si oui, dans quel sens ?

• Quel sera l'état d'équilibre obtenu, c'est-à-dire quelle sera la composition de chacune des phases à l'équilibre ?

En première année, la relation de Guldberg et Waage et l'expression de Nernst nous ont permis de répondre à ces questions dans le cas des solutions aqueuses.

L'application du Deuxième Principe de la Thermodynamique nous permettra de définir, pour tout système, les conditions d'évolution ou d'équilibre, l'état d'équilibre correspondant au cas particulier où l'évolution n'a plus lieu.

Conformément au programme, nous limiterons notre étude à un système fermé en transformation chimique, système :

• formé de phases homogènes dont la pression et la température sont uniformes ;

• en équilibre avec le milieu extérieur à la pression p_e et à la température T_e.

Dans ce chapitre, nous étudierons plus particulièrement les systèmes sièges d'une seule réaction chimique. L'analyse détaillée des systèmes dans lesquels des réactions simultanées ou successives peuvent se dérouler et les exercices qui s'y rapportent seront vus au chapitre 4.

Affinité chimique d'un système

1.1. Définition

Considérons un système fermé dans lequel se déroule **une seule réaction chimique** d'équation :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

La différentielle de l'enthalpie libre G s'écrit (*cf.* **1.37**) :

$$\mathrm{d}G = V.\mathrm{d}p - S.\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i.\mathrm{d}n_i$$

soit, en utilisant la variable avancement :

$$\mathrm{d}G = V.\mathrm{d}p - S.\mathrm{d}T + \sum_i \nu_i.\mu_i.\mathrm{d}\xi \qquad \textbf{(3.1)}$$

Par définition :

L'affinité chimique $\mathcal{A}(\xi)$ d'un système, siège d'une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$, vaut, lorsque l'avancement de la réaction est égal à ξ :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\left(\frac{\partial G(T, p, \xi)}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = -\sum_i \nu_i.\mu_i(T, p, \xi) \qquad \textbf{(3.2)}$$

En rapprochant les relations **(2.31)** et **(3.2)**, on obtient :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\Delta_r G(T, p, \xi) \qquad \textbf{(3.3)}$$

et :

$$\mathrm{d}G = V.\mathrm{d}p - S.\mathrm{d}T - \mathcal{A}.\mathrm{d}\xi \qquad \textbf{(3.4a)}$$

ou encore :

$$\mathrm{d}G = V.\mathrm{d}p - S.\mathrm{d}T + \Delta_r G.\mathrm{d}\xi \qquad \textbf{(3.4b)}$$

L'affinité chimique standard $\mathcal{A}^0(T)$ est la valeur de l'affinité lorsque tous les constituants, réactifs et produits, sont dans leur état standard(*).

$$\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_i \nu_i.\mu_i^0(T) \qquad \textbf{(3.5)}$$

$\mathcal{A}(T, p, \xi)$, et $\mathcal{A}^0(T)$ s'expriment en $\mathrm{J.mol^{-1}}$.

(*) L'affinité chimique $\mathcal{A}$ et l'affinité chimique standard $\mathcal{A}^0$ d'un système ne peuvent être définies qu'une fois précisée l'équation de la réaction envisagée.

1.2. Relation entre l'affinité et la création d'entropie interne

Différentions la relation **(1.14)** définissant l'enthalpie libre G d'un système au sein duquel se déroule une transformation physico-chimique (réaction chimique, changement de phase) réversible ou non :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(H - T.S) = \mathrm{d}H - T.\mathrm{d}S - S.\mathrm{d}T$$

Or : $\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + p.V) = \mathrm{d}U + p.\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p$

avec : $\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W + \delta W'$(**)

soit : $\mathrm{d}G = \delta Q + \delta W + \delta W' + p.\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p - T.\mathrm{d}S - S.\mathrm{d}T$

Dans le cas où le seul travail est celui des forces de pression, $\delta W' = 0$.

Supposons, de plus, que les échanges d'énergie thermique et de travail entre le système et l'extérieur soient réversibles, le système et le milieu sont alors en équilibre thermique ($T = T_e$) et mécanique ($p = p_e$).

La seule cause éventuelle d'évolution irréversible du système est alors la transformation physico-chimique dont il est le siège. Dans ces conditions :

$$\delta W = -p_e.\mathrm{d}V = -p.\mathrm{d}V$$

(**) δW est le travail des forces de pression ; $\delta W'$ est le travail de toutes les autres forces.

et : $$dS = \delta S_i + \delta S_e = \delta S_i + \frac{\delta Q}{T}$$

soit : $$\delta Q = T.dS - T.\delta S_i$$

où δS_i représente la création d'entropie du système lors de son évolution par une transformation irréversible.

L'expression générale précédente de dG se réécrit alors :

$$dG = T.dS - T.\delta S_i - p.dV + p.dV + V.dp - T.dS - S.dT$$

soit, enfin : $$dG = V.dp - S.dT - T.\delta S_i \qquad \textbf{(3.6)}$$

En identifiant les expressions **(3.4)** et **(3.6)**, il vient :

$$\mathbf{\mathcal{A}.d\xi = -\Delta_r G.d\xi = T.\delta S_i} \qquad \textbf{(3.7)}$$

1.3. Conditions d'évolution et d'équilibre

1.3.1. Condition d'évolution

Si le système n'est pas en équilibre, il va, conformément au Deuxième Principe de la Thermodynamique, évoluer de manière irréversible au cours d'une réaction physico-chimique. La création d'entropie doit être positive (*cf. chap.* 1 § 2.2.) ; pour une transformation élémentaire, cela se traduit par :

$$\mathbf{\delta S_i > 0}$$

La relation **(3.7)** indique alors que la condition d'évolution *spontanée*, du système s'écrit :

$$\mathbf{\mathcal{A}.d\xi > 0} \qquad \textbf{(3.8a)}$$

ou : $$\mathbf{\Delta_r G.d\xi < 0} \qquad \textbf{(3.8b)}$$

Le sens de l'évolution, défini par le signe de dξ(*), est donc déterminé par le signe de $\mathcal{A}$ (ou de $\Delta_r G$).

Un système dont l'affinité chimique est positive tend à évoluer dans le sens où l'avancement croît ($d\xi > 0$), c'est-à-dire dans le *sens direct* $\xrightarrow{1}$

Inversement, si l'affinité chimique est négative, le système tend à évoluer dans le *sens inverse* $\xleftarrow{2}$

En conclusion :

- **Si $\mathcal{A} > 0$, alors $d\xi > 0$: évolution spontanée dans le sens $\xrightarrow{1}$**
- **Si $\mathcal{A} < 0$, alors $d\xi < 0$: évolution spontanée dans le sens $\xleftarrow{2}$**

(*) Par définition :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Si la réaction évolue **dans le sens** $\xrightarrow{1}$ ou sens direct, n_i croît pour un produit ; comme ν_i est positif pour un produit, **dξ est alors positif**.

En revanche, si la réaction évolue dans **le sens** $\xleftarrow{2}$ ou sens inverse, n_i croît pour un réactif ; puisque ν_i est alors négatif, **dξ est négatif**.

D'où le schéma récapitulatif :

$$\text{réactifs} \underset{\text{sens } \mathbf{2}\ ;\ d\xi < 0}{\overset{\text{sens } \mathbf{1}\ ;\ d\xi > 0}{\rightleftarrows}} \text{produits}$$

1.3.2. Condition d'équilibre

Le système évolue tant que le critère $\mathcal{A}.d\xi > 0$ peut être satisfait. **Il cesse d'évoluer** :

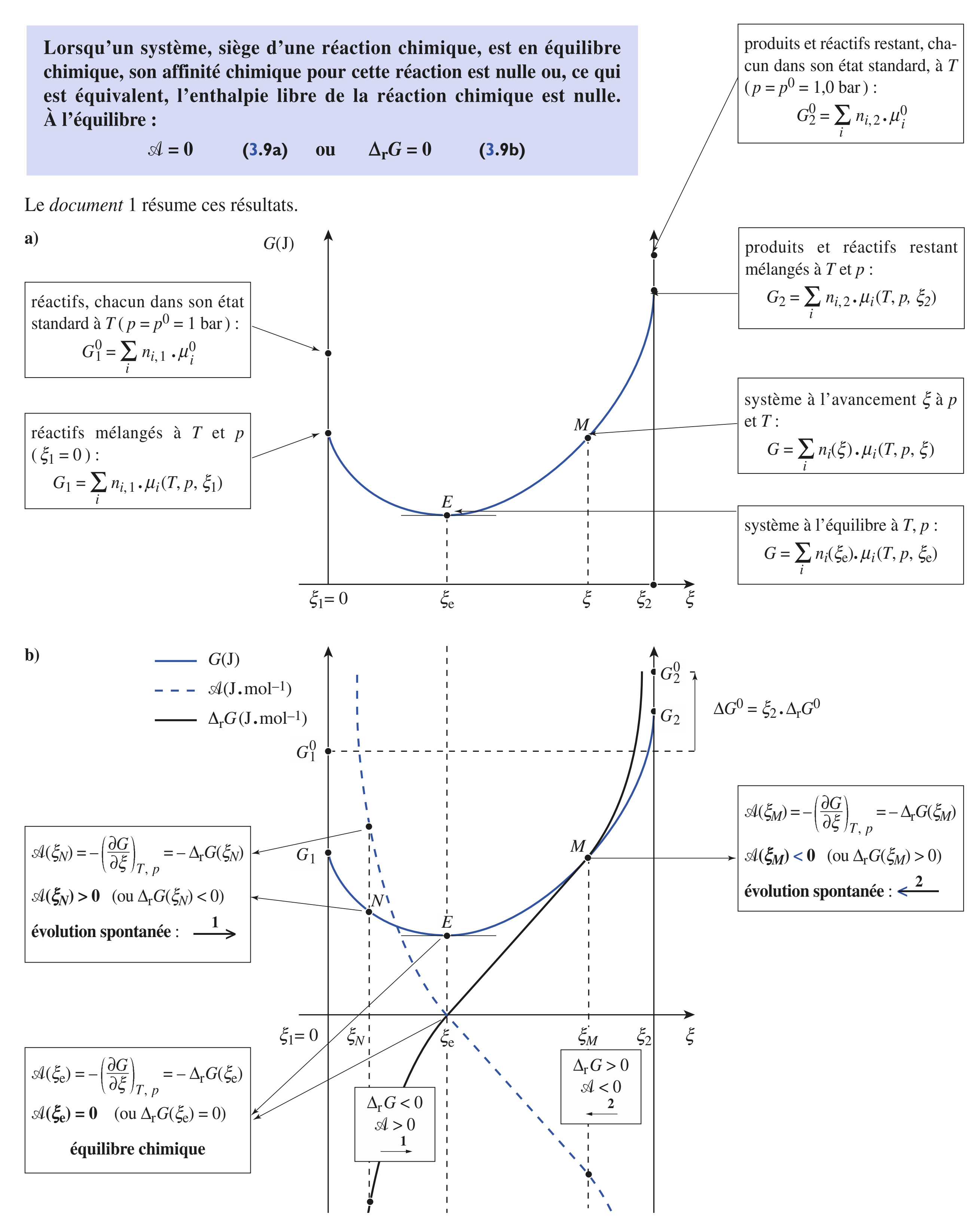
- **si $\mathcal{A}$ s'annule** ; le système est alors en équilibre physique et en équilibre chimique ;
- **si ξ atteint l'une de ses bornes** ($d\xi = 0$) ; le réactif limitant ayant été entièrement consommé, le système est en équilibre physique, mais pas en équilibre chimique.

Ce cas se rencontre particulièrement lorsque le système présente des phases condensées solide ou liquide. En effet, alors qu'une espèce dissoute ou un gaz peuvent avoir une activité très faible, un liquide ou un solide seuls dans leur phase existent ou n'existent pas dans le système considéré. Lorsque l'équilibre chimique ne peut être atteint, on dit qu'il y a **rupture d'équilibre** chimique.

Lorsqu'un système, siège d'une réaction chimique, est en équilibre chimique, son affinité chimique pour cette réaction est nulle ou, ce qui est équivalent, l'enthalpie libre de la réaction chimique est nulle. À l'équilibre :

$$\mathcal{A} = 0 \qquad \textbf{(3.9a)} \qquad \text{ou} \qquad \Delta_r G = 0 \qquad \textbf{(3.9b)}$$

Le *document* 1 résume ces résultats.



Doc. 1. *Conditions d'évolution spontanée et d'équilibre d'un système siège d'**une** réaction chimique :*
a) *signification de* $G(\xi)$ *;*
b) *évolution du système en fonction de* $G(\xi)$ *(en trait continu bleu), de* $\Delta_r G(\xi)$ *(en trait continu noir) ou de* $\mathcal{A}(\xi)$ *(en trait pointillé bleu).*

1.4. Cas d'un système siège de plusieurs réactions simultanées

Supposons que le système puisse être le siège de plusieurs réactions simultanées d'équations $\sum_i \nu_{i,j} B_i = 0$, faisant intervenir des constituants(*) identiques ou différents, l'indice i repérant le constituant et l'indice j le numéro de la réaction considérée.

Pour chacune de ces réactions, il est possible de définir un avancement ξ_j.

Quelles sont alors les conditions d'évolution et d'équilibre du système ?

L'équation **(3.4)** devient :

$$\mathrm{d}G = V \cdot \mathrm{d}p - S \cdot \mathrm{d}T - \sum_j \mathcal{A}_j \cdot \mathrm{d}\xi_j \qquad \textbf{(3.10)}$$

où $\mathcal{A}_j(T, p, \xi) = -\sum_i \nu_{i,j} \cdot \mu_i(T, p, \xi)$ est l'affinité chimique du système pour la réaction j(**).

Par identification des relations **(3.6)** et **(3.10)**, il vient :

$$\sum_j \mathcal{A}_j \cdot \mathrm{d}\xi_j = T \cdot \delta S_i \qquad \textbf{(3.11)}$$

La condition d'évolution du système est alors(***) :

$$\sum_j \mathcal{A}_j \cdot \mathrm{d}\xi_j > 0 \qquad \textbf{(3.12)}$$

La condition d'équilibre est donnée par $\delta S_i = 0$, et cela quelles que soient les valeurs des $\mathrm{d}\xi_j$. D'après la relation **(3.11)**, cela équivaut à :

$$\sum_j \mathcal{A}_j \cdot \mathrm{d}\xi_j = 0$$

Ceci ne peut être vérifié, quel que soit $\mathrm{d}\xi_j$, que si, pour toutes les réactions :

$$\mathcal{A}_j(T, p, \xi_{j,\mathrm{e}}) = -\sum_i \nu_{i,j} \cdot \mu_i(T, p, \xi_{j,\mathrm{e}}) = 0$$

Un système, siège de plusieurs réactions, est en équilibre si les affinités chimiques de ce système, pour chacune des réactions, sont nulles :

$$\forall j : \qquad \mathcal{A}_j = -\sum_i \nu_{i,j} \cdot \mu_i = 0 \qquad \textbf{(3.13)}$$

Remarque :

Appliquée aux équilibres entre phases (phases solide, liquide, vapeur, …) d'un corps pur, la relation **(3.13)** *permet de retrouver la relation* **(1.59)** *:*

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \ldots = \mu_i(T, p) = \ldots = \mu_n(T, p)$$

traduisant l'égalité des potentiels chimiques du corps pur considéré, dans chacune de ces phases, à l'équilibre.

1.5. Expression de l'affinité chimique

Considérons un système siège d'une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$. Par définition, l'affinité chimique $\mathcal{A}(T, p, \xi)$ de ce système pour cette réaction vaut (*cf.* **3.2**) :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\sum_i \nu_i \cdot \mu_i(T, p, \xi)$$

Au *chapitre* 1, nous avons établi que le potentiel chimique de tout constituant s'exprime par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i$$

où a_i est l'activité du constituant B_i dans le système considéré. La relation **(3.2)** se réécrit alors :

$$\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \cdot \mu_i^0 - RT \cdot \sum_i \nu_i \cdot \ln a_i$$

soit :

$$\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \cdot \mu_i^0 - RT \cdot \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \qquad \textbf{(3.14)}$$

(*) Ainsi, par exemple, lorsqu'on met en présence de l'ammoniac NH_3 et du dioxygène, il peut se former :
- soit du diazote et de l'eau selon :

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

- soit du monoxyde d'azote et de l'eau selon :

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O$$

(**) Comme indiqué au *paragraphe* 1, il est ici indispensable de définir l'affinité chimique d'un système **pour une réaction chimique donnée** dont on a précisé l'équation. Un système siège de plusieurs réactions chimiques a donc plusieurs affinités chimiques.
Le potentiel chimique de chacun des constituants dépend de toutes les réactions chimiques.

(***) Comme nous y invite le programme, nous privilégierons désormais l'*Affinité chimique* $\mathcal{A}$ pour énoncer la condition d'équilibre chimique et prévoir le sens des déplacements et ruptures d'équilibres chimiques.

Précisons les termes figurant dans cette expression :

– $\sum \nu_i . \mu_i^0$ définit l'affinité chimique standard (*cf.* 3.5) ; c'est l'opposé de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à la température T considérée :

$$-\sum_i \nu_i . \mu_i^0(T) = \mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$$

$\prod_i a_i^{\nu_i}$ est appelé **quotient de réaction** ou **produit des activités** ; il est généralement noté Q ou Π.

L'équation **(3.14)** devient :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT . \ln Q(T, p, \xi) \quad \textbf{(3.15)}$$

avec :

$$Q(T, p, \xi) = \prod_i (a_i(T, p, \xi))^{\nu_i} \quad \textbf{(3.16)}$$

Application 1

Affinité chimique de la synthèse de l'ammoniac

Pour la réaction d'équation :

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) = 2\,NH_3\,(g)$$

l'affinité chimique standard s'écrit :

$$\mathcal{A}^0(T) = -38\,200 - 100 . T + 31{,}2 . T . \ln T - 1{,}54 . 10^{-2}\,T^2 \quad (J . mol^{-1})$$

1) *Calculer* $\mathcal{A}$ *(750 K).*

2) *Déterminer, à 750 K, l'affinité chimique* $\mathcal{A}$ *des deux systèmes suivants et prévoir leur sens d'évolution.*

a) $p(NH_3) = 50{,}0$ bar ; $p(H_2) = 30{,}0$ bar ; $p(N_2) = 10{,}0$ bar ;

b) $p(NH_3) = 120{,}0$ bar ; $p(H_2) = 3{,}00$ bar ; $p(N_2) = 2{,}00$ bar.

1) Avec $T = 750$ K, il vient $\mathbf{\mathcal{A}^0(750\ K) = 33{,}0\ kJ . mol^{-1}}$.

2) Les trois espèces étant gazeuses leur activité s'écrit :

$$a_i = \frac{p_i}{p^0}$$

Le quotient de réaction ou produit des activités s'écrit alors :

$$Q = \frac{p(NH_3)^2 . p^{0\,2}}{p(N_2) . p(H_2)^3}$$

Calculons $\mathcal{A}(T)$ dans les deux cas à l'aide de la relation **(3.15)** :

$$\mathcal{A}(T) = \mathcal{A}^0(T) - R . T . \ln Q$$

a) $Q_a = 9{,}26 . 10^{-3}$ et $\mathbf{\mathcal{A}_a(750\ K) = 62{,}2\ kJ . mol^{-1}}$.

L'affinité chimique du système est positive, le système évolue spontanément dans le sens 1→, sens de la synthèse de l'ammoniac.

b) $Q_b = 267$ et $\mathbf{\mathcal{A}_b(750\ K) = -1{,}78\ kJ . mol^{-1}}$.

L'affinité chimique du système est négative, le système évolue spontanément dans le sens 2 ←, sens de la dissociation de l'ammoniac.

▶ *Pour s'entraîner : ex. 1.*

2 Équilibre chimique

2.1. Constante d'équilibre $K^0(T)$

Par définition : $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_i \nu_i . \mu_i^0(T)$ **(3.5)**

Le potentiel chimique standard μ_i^0 du constituant B_i ne dépend que de la température ; il en est alors de même de l'affinité chimique standard et de l'enthalpie libre standard.

En conséquence :

Pour une réaction chimique, d'équation donnée et d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ ou d'affinité chimique standard $\mathcal{A}^0(T)$ données, la constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T)$(*) est définie par :

$$R.T.\ln K^0(T) = \mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) \qquad (3.17)$$

ou, ce qui est équivalent :

$$K^0(T) = e^{\frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}} \qquad (3.18)$$

(*) $K^0(T)$ est appelée **constante d'équilibre thermodynamique** ou **constante d'équilibre standard** ou tout simplement **constante d'équilibre**.

$K^0(T)$ est un nombre pur, sans dimension, et **ne dépendant que de la température**.
$K^0(T)$ comme $\mathcal{A}^0(T)$ est une mesure de l'état d'équilibre d'un système ; sa valeur permet d'apprécier si la réaction est en faveur des produits ($K^0 > 1$ ou $K^0 >> 1$) ou des réactifs ($K^0 < 1$ ou $K^0 << 1$) ou est « équilibrée » ($K^0 \approx 1$) (*doc.* 2).

$\mathcal{A}^0(T)$	<< 0	< 0	≈ 0	> 0	>> 0
$\Delta_r G^0(T)$	>> 0	> 0	≈ 0	< 0	<< 0
$K^0(T)$	<< 1	< 1	≈ 1	> 1	>> 1
caractère de la réaction	**quasi nulle** dans le sens direct ou sens 1	en faveur des réactifs	**« équilibrée »**	en faveur des produits	**quasi totale** dans le sens direct ou sens 1
	favorable dans le sens inverse ou sens ← 2			**favorable dans le sens direct ou sens → 1**	

◄ **Doc. 2.** *Caractère de la réaction :* réactifs = produits *selon les valeurs $\mathcal{A}^0(T)$, $\Delta_r G^0(T)$ ou $K^0(T)$.*

Le *document* 3 précise quelques valeurs d'affinités chimiques standard $\mathcal{A}^0(T)$ et les constantes $K^0(T)$ qui s'en déduisent à 298 K.

$\mathcal{A}^0(T)$ (kJ.mol⁻¹)	$K^0(T)$	$\mathcal{A}^0(T)$ (kJ.mol⁻¹)	$K^0(T)$
– 500	$2{,}3.10^{-88}$	1	1,5
– 200	$8{,}7.10^{-36}$	5	7,5
– 100	$3{,}0.10^{-18}$	10	57
– 50	$1{,}7.10^{-9}$	20	$3{,}2.10^{3}$
– 20	$3{,}1.10^{-4}$	50	$5{,}8.10^{8}$
– 5	0,13	100	$3{,}4.10^{17}$
– 1	0,67	200	$1{,}1.10^{35}$
0	1	500	$4{,}4.10^{87}$

Doc. 3. *Valeurs correspondantes de $\mathcal{A}^0(T)$ et de $K^0(T)$ à 298 K.*

2.2. Température d'inversion T_i

Par définition :

On appelle température d'inversion d'un équilibre, la température T_i telle que $K^0(T_i) = 1$. C'est la température pour laquelle :

$$\mathcal{A}^0(T_i) = -\Delta_r G^0(T_i) = 0 \qquad (3.19)$$

Pratiquement la température d'inversion d'un équilibre se détermine en résolvant l'équation :

$$\Delta_r H^0(T) - T.\Delta_r S^0(T) = 0 \qquad (3.20)$$

Application 2

L'équilibre de Deacon

1) *Calculer, à 298 K, la constante thermodynamique de l'équilibre de Deacon, d'équation :*

$$4\ HCl(g) + O_2(g) = 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g)$$

2) *Déterminer la température d'inversion de cet équilibre dans le cadre des approximations d'Ellingham.*

Données à 298 K :

espèces	HCl(g)	O_2(g)	H_2O(g)	Cl_2(g)
$\Delta_f H^0$(kJ.mol⁻¹)	– 92,3	0	– 241,8	0
S^0(J.K⁻¹.mol⁻¹)	186,8	205,0	188,7	223,0

1) Pour cette réaction :

$$\Delta_r G^0(298\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) - 298 \,.\, \Delta_r S^0(298\text{ K})$$

avec : $\Delta_r H^0(298\text{ K}) = 2 \times (-241{,}8) - 4 \times (-92{,}3) = -114{,}4\text{ kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$

et :

$\Delta_r S^0(298\text{ K}) = 2 \times 223{,}0 + 2 \times 188{,}7 - 205 - 4 \times 186{,}8 = -128{,}8\text{ J}\,.\,\text{K}^{-1}\,.\,\text{mol}^{-1}$

d'où : $\Delta_r G^0(298\text{ K}) = -76{,}0\text{ kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$

et : $K^0(298\text{ K}) = e^{(-\Delta_r G^0/RT)} = e^{(76{,}0\,.\,10^3/(8{,}314 \times 298))}$

soit : $\mathbf{K^0(298\text{ K}) = 2{,}11\,.\,10^{13}}$

2) Dans le cadre des approximations d'Ellingham $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ peuvent être considérées comme constantes, alors :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) - T\,.\,\Delta_r S^0(298\text{ K})$$

soit : $\Delta_r G^0(T) = -114{,}4\,.\,10^3 + 128{,}8\,.\,T \quad (\text{J}\,.\,\text{mol}^{-1})$

À la température d'inversion T_i, $\Delta_r G^0(T_i) = 0$

d'où : $\mathbf{T_i = 888\text{ K}}$

2.3. Influence de la température sur $K^0(T)$

L'application de la relation de Gibbs-Helmholtz **(1.21)** aux grandeurs standard de réaction nous a permis d'écrire (*cf.* **2.36**) :

$$\frac{d(\Delta_r G^0(T)/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

À l'aide de la relation **(3.17)** :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT\,.\,\ln K^0(T)$$

l'expression **(2.36)** se réécrit :

$$\frac{d(-R\,.\,\ln K^0(T))}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

qui conduit à la **relation isobare de Van't Hoff** :

$$\frac{d(\ln K^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \qquad \textbf{(3.21)}$$

Cette relation traduit la variation de K^0 avec la température suivant la nature de la réaction considérée.

Lorsque la température augmente, la constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T)$:

- **croît pour une réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$) ;**
- **décroît pour une réaction exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$).**

L'intégration de la relation **(3.21)** donne :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}\,.\,dT \qquad \textbf{(3.22)}$$

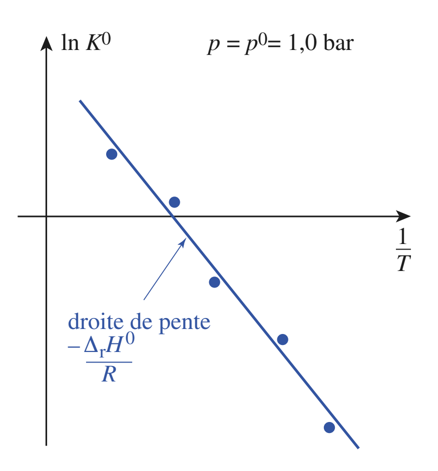
Lorsque l'intervalle de température $[T_1 ; T_2]$ n'est pas très important, l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^0$ peut y être considérée comme constante (approximation d'Ellingham).

L'équation **(3.22)** se simplifie alors :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{R}\,.\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

soit :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R}\,.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \textbf{(3.23)}$$



Doc. 4. *Détermination de $\Delta_r H^0$ à partir des valeurs de $K^0(T)$ connues à diverses températures.*
Le graphe $\ln K^0 = f(1/T)$ est une droite de pente $-\Delta_r H^0/R$.

Cette dernière relation est très utile :

• pour calculer $K^0(T_2)$, connaissant $K^0(T_1)$ et l'enthalpie standard de la réaction, supposée constante sur l'intervalle $[T_1 ; T_2]$;

• pour déterminer l'enthalpie standard de la réaction, $\Delta_r H^0$, supposée constante sur l'intervalle $[T_1 ; T_2]$, connaissant $K^0(T)$ à diverses températures (*doc.* 4 page précédente).

Application 3

Dissociation du tétraoxyde de diazote en dioxyde d'azote

Pour l'équilibre $N_2O_4 = 2\,NO_2$, $K^0(320\text{ K}) = 0{,}674$.

Sur l'intervalle [300 K ; 320 K], *l'enthalpie standard de cette réaction peut être considérée comme constante :*

$$\Delta_r H^0 = 57{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

1) *Déterminer* $K^0(300\text{ K})$.

2) *En déduire l'entropie standard de cette réaction, entropie supposée constante sur l'intervalle* [300 K ; 320 K].

1) L'enthalpie standard de la réaction étudiée pouvant être considérée comme constante sur [300 K ; 320 K], l'intégration de la relation isobare de Van't Hoff donne :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

soit :

$$\ln K^0(300\text{ K}) = \ln K^0(320) - \frac{57 \,.\, 10^3}{8{,}314} \times \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{320}\right)$$

d'où : $\mathbf{K^0(300\ K) = 0{,}162}$

La réaction étant endothermique, $K^0(T)$ croît avec la température.

2) L'entropie standard de réaction étant supposée constante, elle peut se calculer à l'une ou à l'autre des deux températures :

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0(T_1)}{T_1} = \frac{\Delta_r H^0}{T_1} + R \,.\, \ln K^0(T_1)$$

d'où : $\mathbf{\Delta_r S^0 = 175\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$

de même :

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0}{T_2} + R \,.\, \ln K^0(T_2) = 175\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Remarque : Le calcul de $\Delta_r S^0$*, même s'il n'est pas demandé, constitue une excellente vérification de l'exactitude du calcul de* $K^0(T_2)$.

► *Pour s'entraîner : ex. 2.*

2.4. Relation de Guldberg et Waage

• À l'équilibre, l'affinité chimique et l'enthalpie libre de réaction sont nulles :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi_e) = \mathcal{A}^0(T) - RT.\ln Q_{éq} = 0 \qquad \textbf{(3.24a)}$$

$$\Delta_r G(T, p, \xi_e) = \Delta_r G^0(T) + RT.\ln Q_{éq} = 0 \qquad \textbf{(3.24b)}$$

D'où : $$\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = RT.\ln Q_{éq} \qquad \textbf{(3.25)}$$

En comparant les relations **(3.17)** et **(3.25)**, il vient :

$$K^0(T) = Q_{éq} \qquad \textbf{(3.26)}$$

À partir des relations **(3.16)** et **(3.26)**, il est possible d'exprimer $K^0(T)$ en fonction des activités des constituants à l'équilibre :

$$\mathbf{K^0(T) = Q_{éq} = \prod_i (a_i)_{éq}^{\nu_i}} \qquad \textbf{(3.27)}$$

Cette relation constitue **la relation de Guldberg et Waage**, encore appelée *loi d'action des masses*, bien qu'aucune masse ni aucune action n'interviennent.

Examinons comment s'exprime $K^0(T)$ suivant la nature du système.

2.4.1. Systèmes monophasés gazeux

Expression à l'aide des pressions partielles

En supposant les gaz parfaits, l'activité a_i du gaz B_i peut s'exprimer à l'aide de sa pression partielle p_i (*cf. chap.* 1 § 4.4.2) :

$$a_i = \frac{p_i}{p^0}$$

En notant $p_{i,\text{éq}}$ la pression partielle du constituant B_i à l'équilibre, la relation de Guldberg et Waage s'écrit(*) :

$$\boldsymbol{K^0(T) = \prod_i \left(\frac{p_{i,\,\text{éq}}}{p^0}\right)^{\nu_i}} \qquad \textbf{(3.28)}$$

(*) L'expression de $K^0(T)$ en fonction des pressions partielles est parfois notée $K_p^0(T)$.

Exemple : Pour l'équilibre de Deacon d'équation :

$$4\,\text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2\,\text{H}_2\text{O(g)} + 2\,\text{Cl}_2\text{(g)} \qquad (A)$$

$$K^0(T) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2_{\text{éq}} \cdot p(\text{Cl}_2)^2_{\text{éq}} \cdot p^0}{p(\text{HCl})^4_{\text{éq}} \cdot p(\text{O}_2)_{\text{éq}}}$$

Expression à l'aide des quantités de matière

Il est souvent intéressant d'exprimer les pressions partielles en fonction des quantités de matière :

D'après la loi de Dalton : $\boldsymbol{p_i = \frac{n_i}{n} \cdot p}$ avec $n = \sum_i n_i$ et $p = \sum_i p_i$

Alors : $$\boldsymbol{K^0(T) = \prod_i (n_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{n \cdot p^0}\right)^{\sum_i \nu_i}} \qquad \textbf{(3.29)}$$

Pour la réaction (**A**) :

$$\sum_i \nu_i = -1 \quad \text{et} \quad K^0(T) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})^2_{\text{éq}} \cdot n(\text{Cl}_2)^2_{\text{éq}}}{n(\text{HCl})^4_{\text{éq}} \cdot n(\text{O}_2)_{\text{éq}}} \cdot \left(\frac{p}{n \cdot p^0}\right)^{-1}$$

Les gaz étant supposés parfaits, $p_i = n_i \cdot \frac{RT}{V}$; d'où une autre expression de $K^0(T)$(**) :

$$\boldsymbol{K^0(T) = \prod_i (n_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{RT}{V \cdot p^0}\right)^{\sum_i \nu_i}} \qquad \textbf{(3.30)}$$

(**) L'utilisation de l'une ou l'autre des expressions **(3.29)** et **(3.30)** est guidée par les conditions d'étude et donc les données du problème. À pression constante, l'utilisation de **(3.29)** est conseillée alors qu'à volume constant il sera préférable d'employer **(3.30)**.

Pour la réaction (**A**) : $$K^0(T) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})^2_{\text{éq}} \cdot n(\text{Cl}_2)^2_{\text{éq}}}{n(\text{HCl})^4_{\text{éq}} \cdot n(\text{O}_2)_{\text{éq}}} \cdot \left(\frac{RT}{V \cdot p^0}\right)^{-1}$$

Les quantités de matière s'exprimant facilement en fonction de l'avancement ξ, les relations **(3.29)** et **(3.30)** permettent de relier ξ à $K^0(T)$.

Expression à l'aide des fractions molaires

En notant $x_i = \frac{n_i}{n}$, l'expression **(3.29)** se réécrit(***) :

$$\boldsymbol{K^0(T) = \prod_i (x_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{\sum_i \nu_i}} \qquad \textbf{(3.31)}$$

(***) Une erreur fréquemment rencontrée est la confusion entre la quantité de matière n_i et la fraction molaire x_i, erreur qui se traduit par l'oubli de la grandeur n dans l'écriture de la relation **(3.29)**. Toujours vérifier en fin d'écriture que l'expression proposée est sans dimension.

soit : $$K^0(T) = K_x \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{\sum_i \nu_i}, \text{ en notant } K_x = \prod_i (x_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i}$$

Pour la réaction (**A**) : $$K_A^0(T) = \frac{x(\text{H}_2\text{O})^2_{\text{éq}} \cdot x(\text{Cl}_2)^2_{\text{éq}}}{x(\text{HCl})^4_{\text{éq}} \cdot x(\text{O}_2)_{\text{éq}}} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-1}$$

Remarque : K_x n'est pas une constante d'équilibre ; elle dépend en effet de T et de p.

2.4.2. Systèmes gazeux en présence de phases condensées pures

Nous avons établi, au *paragraphe* 4.5. du *chapitre* 1, qu'un corps condensé pur, donc seul dans sa phase, a une activité égale à 1 ; celle-ci n'apparaît donc pas dans l'expression de $K^0(T)$(*).

Exemple : Dans un haut-fourneau, le monoxyde de carbone réduit l'oxyde de fer (II) selon une réaction d'équation :

$$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$$

Pour cet équilibre :

$$K^0(T) = \frac{a(Fe)_{éq} \cdot a(CO_2)_{éq}}{a(FeO)_{éq} \cdot a(CO)_{éq}}, \quad \text{soit} \quad K^0(T) = \frac{p(CO_2)_{éq}}{p(CO)_{éq}}$$

(*) Lorsqu'un système fait intervenir une espèce condensée pure, soit l'espèce est présente, son activité est alors égale à 1 et il peut y avoir équilibre, soit l'espèce disparaît totalement au cours de la réaction et il ne peut y avoir équilibre chimique. Lorsque le système est un système monophasé gazeux, aucun des constituants ne disparaît totalement, le réactif limitant peut avoir une pression partielle très faible, mais jamais nulle ; en revanche, si le système comporte des espèces condensées pures, l'une d'elles peut totalement disparaître.

2.4.3. Mélange condensé idéal

Dans un mélange condensé idéal, le potentiel chimique s'écrit (*cf.* **1.55**) :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln x_i$$

où x_i est la fraction molaire du constituant B_i dans le mélange.

L'expression de $K^0(T)$ s'en déduit :

$$K^0(T) = \prod_i (x_{i,\,éq})^{\nu_i} \quad \textbf{(3.32)}$$

2.4.4. Solution aqueuse diluée idéale

L'activité du solvant eau est prise égale à 1 ; l'activité des solutés en solution diluée est égale au rapport c_i / c^0, avec $c^0 = 1{,}0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (*cf. chap.* 1 § 4.7.). Dans ces conditions(**) :

$$K^0(T) = \prod_i \left(\frac{c_{i,\,éq}}{c^0}\right)^{\nu_i} \quad \textbf{(3.33)}$$

(**) Souvent dans les écritures on omet c^0 pour alléger les expressions ; il n'est alors plus possible de vérifier que $K^0(T)$ est sans dimension…

Exemples :

■ Dissociation d'un acide faible dans l'eau(***) :

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

On a : $$K^0(T) = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \cdot c^0} = K_A$$

(***) En solution aqueuse diluée : $a(H_2O) = 1$

■ Formation d'un complexe :

$$Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+}$$

On a : $$K^0(T) = \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}]_{éq} \cdot c^0}{[Fe^{3+}]_{éq} \cdot [SCN^-]_{éq}} = \beta_1$$

2.4.5. Systèmes polyphasés

Précisons l'écriture de $K^0(T)$ dans le cas de systèmes polyphasés, à partir de quelques exemples :

■ **Équilibre entre le chromate d'argent et les ions chromate et argent :**

$$Ag_2CrO_4(s) = 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

On a : $$K^0(T) = \frac{a(Ag^+)^2_{éq} \cdot a(CrO_4^{2-})}{a(Ag_2CrO_4)_{éq}} = \frac{[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]}{c^{0\,3}} = K_s$$

■ **Équilibre entre le diiode en solution aqueuse diluée et le diiode gazeux(****) :**

$$I_2(aq) = I_2(g)$$

On a : $$K^0(T) = \frac{a(I_2(g))_{éq}}{a(I_2(aq))_{éq}} = \frac{p(I_2(g))_{éq} \cdot c^0}{[I_2(aq)]_{éq} \cdot p^0}$$

(****) La pression du gaz en équilibre avec le liquide et le solide est souvent appelée *pression de vapeur saturante.*

■ **Équilibre de dismutation du dichlore gazeux dans l'eau :**

$$Cl_2(g) + 2\,H_2O = HClO + Cl^- + H_3O^+$$

On a :

$$K^0(T) = \frac{a(HClO)_{éq} \cdot a(Cl^-)_{éq} \cdot a(H_3O^+)_{éq}}{a(Cl_2(g))_{éq}} = \frac{[HClO]_{éq} \cdot [Cl^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq} \cdot p^0}{p(Cl_2(g))_{éq} \cdot c^{0\,3}}$$

$K^0(T)$ caractérisant le système lorsque celui-ci est en équilibre, nous omettrons désormais l'indice **éq** pour indiquer que les activités des espèces considérées sont celles de l'état d'équilibre, d'où l'expression :

$$K^0(T) = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Application 4

Dissociation du pentachlorure de phosphore

On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore PCl_5*, selon l'équation :*

$$PCl_5(g) \;=\; PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

À 190 °C, $K^0 = 0{,}240$ *pour cet équilibre. À* 190 °C, *du pentachlorure de phosphore est introduit pur dans une enceinte, dont la pression p est maintenue constante et égale à* 1,00 bar. *Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.*

Le système présente *a priori* trois inconnues : $p(PCl_5)$, $p(PCl_3)$ et $p(Cl_2)$. Cependant, comme le pentachlorure est introduit pur, à tout instant, et en particulier à l'équilibre, les quantités et donc les pressions partielles de trichlorure de phosphore PCl_3 et de dichlore Cl_2 sont égales :

$$p(PCl_3) = p(Cl_2)$$

Le système ne présente donc que deux inconnues ; il suffit de deux équations indépendantes pour déterminer l'état du système à l'équilibre. Ces deux équations sont :

- Expression de la pression totale p :

$$p = p(PCl_5) + p(PCl_3) + p(Cl_2)$$

soit : $$p = p(PCl_5) + 2\,p(PCl_3)$$

- Expression de la constante d'équilibre $K^0(T)$:

$$K^0(T) = \frac{p(PCl_3) \cdot p(Cl_2)}{p(PCl_5) \cdot p^0} = \frac{p(PCl_3)^2}{p(PCl_5) \cdot p^0}$$

soit : $$K^0(T) = \frac{p(PCl_3)^2}{(p - 2\,p(PCl_3)) \cdot p^0}$$

d'où :

$$p(PCl_3)^2 + 2 \cdot K^0(T) \cdot p(PCl_3) \cdot p^0 - K^0(T) \cdot p \cdot p^0 = 0$$

Avec $p = p^0 = 1{,}00$ bar et $K^0(T) = 0{,}240$, on trouve :

$$\boldsymbol{p(PCl_3) = p(Cl_2) = 0{,}306 \text{ bar}}$$

et : $$\boldsymbol{p(PCl_5) = 0{,}388 \text{ bar}}$$

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 3, 4 et 5.***

2.5. Relation entre constantes d'équilibre

2.5.1. Étude d'un exemple

Considérons un système siège de plusieurs réactions chimiques dont les équations sont linéairement dépendantes. Intéressons-nous, par exemple, aux équilibres suivants qui peuvent s'établir simultanément lors de la préparation du mélange $CO + H_2$:

$$C(s) + H_2O(g) \;=\; CO(g) + H_2(g) \qquad K_1^0 \qquad \textbf{(1)}$$

$$CO(g) + H_2O(g) \;=\; CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_2^0 \qquad \textbf{(2)}$$

$$C(s) + 2\,H_2O(g) \;=\; CO_2(g) + 2\,H_2(g) \qquad K_3^0 \qquad \textbf{(3)}$$

avec : $K_1^0 = \dfrac{p(CO) \cdot p(H_2)}{p(H_2O) \cdot p^0}$; $K_2^0 = \dfrac{p(CO_2) \cdot p(H_2)}{p(H_2O) \cdot p(CO)}$ et $K_3^0 = \dfrac{p(CO_2) \cdot p(H_2)^2}{p(H_2O)^2 \cdot p^0}$

Les équations des trois réactions sont liées :

$$\textbf{(3) = (1) + (2)}$$

Parallèlement, nous constatons que : $K_3^0 = K_1^0 \cdot K_2^0$

Retrouvons cette relation à partir des expressions de $\Delta_r G_i^0$. L'enthalpie libre étant une grandeur extensive :

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

Or, d'après la relation **(3.17)** :

$$\Delta_r G_i^0 = -RT \cdot \ln K_i^0$$

d'où : $$-RT \cdot \ln K_3^0 = -RT \cdot \ln K_1^0 - RT \cdot \ln K_2^0$$

soit : $$RT \cdot \ln K_3^0 = RT \cdot \ln(K_1^0 \cdot K_2^0)$$

soit, enfin : $$K_3^0 = K_1^0 \cdot K_2^0$$

2.5.2. Généralisation

Soit un équilibre **(3)** dont l'équation est la combinaison des équations des équilibres **(1)** et **(2)** :

$$\mathbf{(3) = q \cdot (1) + r \cdot (2)}$$

alors : $$\Delta_r G_3^0 = q \cdot \Delta_r G_1^0 + r \cdot \Delta_r G_2^0$$

et : $$-RT \cdot \ln K_3^0 = -RT \cdot (q \cdot \ln K_1^0 + r \cdot \ln K_2^0) = -RT \cdot \ln((K_1^0)^q \cdot (K_2^0)^r)$$

soit : $$\mathbf{K_3^0 = (K_1^0)^q \cdot (K_2^0)^r} \qquad \textbf{(3.34)}$$

2.6. Description de l'état d'équilibre d'un système

Outre l'avancement ξ défini par $\xi(t) = \dfrac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$, d'autres grandeurs peuvent être utilisées pour décrire l'évolution d'un système, puis caractériser l'état d'équilibre. Précisons leur définition.

2.6.1. Taux d'avancement : τ

Par définition, le taux d'avancement est égal au rapport de la quantité de **réactif limitant** ayant réagi, à la quantité initiale de celui-ci.

$$\boldsymbol{\tau = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}} \qquad \textbf{(3.35)}$$

Avancement et taux d'avancement sont liés :

$$\boldsymbol{\tau = -\frac{\nu_i \cdot \xi}{n_i(0)}} \qquad \textbf{(3.36)}$$

Le taux d'avancement est une grandeur sans dimension, pouvant varier entre 0 et 1.

Exemple : Pour la réaction de l'ammoniac avec le dioxygène selon :

	$4\,NH_3(g)$ +	**$3\,O_2(g)$ =**	**$2\,N_2(g)$**	**+ $6\,H_2O(g)$**	**$\sum_i \nu_i\,(g) = +1$**
quantités : apportées ($t = 0$) (NH_3 est en défaut)	n_0	n_0	0	0	$n_{tot}(0) = 2n_0$
en fonction de τ	$n_0(1-\tau)$	$n_0\left(1-\frac{3}{4}\tau\right)$	$\frac{1}{2}n_0 \cdot \tau$	$\frac{3}{2}n_0 \cdot \tau$	$n_{tot}(t) = n_0\left(2+\frac{1}{4}\tau\right)$
en fonction de ξ	$n_0 - 4 \cdot \xi$	$n_0 - 3 \cdot \xi$	$2 \cdot \xi$	$6 \cdot \xi$	$n_{tot} = 2n_0 + \xi$

<u>Remarque</u> : $n_{tot}(t) = 2\,n_0 + \xi = n_{tot}(0) + \sum_i \nu_i\,(g) \cdot \xi$

2.6.2. Coefficient de dissociation α

Lorsque l'un des réactifs B_i se dissocie, il peut être intéressant d'utiliser son coefficient de dissociation ; celui-ci est égal au quotient de la quantité du réactif B_i dissocié à un instant donné, à sa quantité initiale :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de } B_i \text{ dissocié}}{\text{quantité initiale de } B_i} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)} \qquad (3.37)$$

Lorsque le réactif qui se dissocie est celui qui est en défaut : $\alpha = \tau$.

Exemple :

Pour la dissociation du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote selon :

	$NO_2(g)$	$= NO(g)$	$+ \frac{1}{2} O_2(g)$	$\sum_i \nu_i (g) = \frac{1}{2}$
quantités : apportées ($t = 0$)	n_0	0	0	$n_{tot}(0) = n_0$
en fonction de α	$n_0(1-\alpha)$	$n_0 . \alpha$	$\frac{1}{2} n_0 . \alpha$	$n_{tot}(t) = n_0\left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)$

<u>Remarque</u> : $n_{tot}(t) = n_0\left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right) = n_0(1 + \sum_i \nu_i (g) . \alpha)$

2.6.3. Rendement théorique à l'équilibre

Le rendement théorique à l'équilibre d'une réaction mesure le rapport ρ de la quantité de produit obtenu à l'équilibre, à la quantité de produit qui se formerait si le réactif limitant était entièrement consommé.

2.6.4. Densité d'un mélange gazeux

La densité d'un mélange gazeux par rapport à l'air est le rapport de la masse $m(T, p)$ d'un volume V du gaz considéré, à la masse $m_{air}(T, p)$ d'un égal volume d'air, dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$d = \frac{m_{gaz}(T, p)}{m_{air}(T, p)}$$

■ Si les conditions utilisées sont les *conditions normales de température et de pression* (C.N.T.P.), soit 0 °C et 1 atm (1 atm = 101,325 kPa), alors $V_{mol} = 22{,}414$ L et $\rho_{air} = 1{,}293$ g . L^{-1} ; d'où(*) :

$$\overline{M}_{air}\ (273 \text{ K}, 1{,}0 \text{ atm}) = \rho_{air} . V_{mol} = 1{,}293 \times 22{,}414 = \mathbf{29{,}0\ g . mol^{-1}}$$

La densité par rapport à l'air vaut alors :

• pour un corps pur de masse molaire M(g . mol^{-1}) :

$$d = \frac{M}{29{,}0}$$

• pour un mélange de gaz parfaits de masse molaire moyenne $\overline{M}$(g) :

$$d = \frac{\overline{M}(g)}{29{,}0} \quad (3.38) \quad \text{avec} \quad \overline{M}(g) = \frac{\sum_i n_i(g) . M_i(g)}{\sum_i n_i(g)} \quad (3.38)$$

■ Lors de l'étude de la dissociation d'un gaz, le coefficient de dissociation peut souvent être déterminé à partir d'une mesure de densité(**)(***). Il est alors possible de calculer la constante de l'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction à la température considérée.

► *Pour s'entraîner : ex. 6 et 7.*

(*) $\overline{M}_{air}$, ainsi définie, peut être considérée comme la masse molaire moyenne de l'air.

(**) Ce n'est possible que si :

$$\sum_i \nu_i (g) \neq 0$$

(***) Pour la dissociation du dioxyde d'azote (*cf.* § 2.6.2.) l'application des relations **(3.38)** et **(3.39)** conduit ainsi à :

$$d = \frac{M(NO_2)}{29\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}$$

CQFR

AFFINITÉ CHIMIQUE

L'affinité chimique $\mathcal{A}(\xi)$ d'un système, siège d'une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$, vaut, lorsque l'avancement de la réaction est égal à ξ :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\left(\frac{\partial G(T, p, \xi)}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_i \nu_i \cdot \mu_i(T, p, \xi)$$

L'affinité chimique standard $\mathcal{A}^0$ est la valeur de l'affinité lorsque tous les constituants, réactifs et produits, sont dans leur état standard :

$$\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_i \nu_i \cdot \mu_i^0(T)$$

Soit un système ayant, à la température T, une affinité $\mathcal{A}$ pour une réaction d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$; $\mathcal{A}$ est liée à la création d'entropie δS_i du système, lorsque l'avancement de la réaction croît de $\mathrm{d}\xi$, par :

$$\mathcal{A} \cdot \mathrm{d}\xi = -\Delta_r G \cdot \mathrm{d}\xi = T \cdot \delta S_i$$

ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME

La condition d'évolution *spontanée* d'un système s'écrit :

$$\mathcal{A} \cdot \mathrm{d}\xi > 0 \qquad \text{ou} \qquad \Delta_r G \cdot \mathrm{d}\xi < 0$$

- Si $\mathcal{A} > 0$, alors $\mathrm{d}\xi > 0$: évolution naturelle dans le sens $\xrightarrow{1}$
- Si $\mathcal{A} < 0$, alors $\mathrm{d}\xi < 0$: évolution naturelle dans le sens $\xleftarrow{2}$

ÉQUILIBRE CHIMIQUE

- Lorsqu'un système, siège d'une réaction chimique, est en équilibre, son affinité chimique pour cette réaction est nulle ou, ce qui est équivalent, l'enthalpie libre de la réaction chimique est nulle :

$$\mathcal{A} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \Delta_r G = 0$$

- Un système, siège de plusieurs réactions, est en équilibre, si les affinités chimiques de ce système pour chacune des réactions sont nulles :

$$\forall j : \qquad \mathcal{A}_j = -\Delta_r G_j = -\sum_i \nu_{i,j} \cdot \mu_i = 0$$

- À l'équilibre, les activités des réactifs et des produits sont liées par la relation de Guldberg et Waage :

$$K^0(T) = \prod_i (a_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i}$$

où $K^0(T)$ est la constante d'équilibre thermodynamique qui ne dépend que de la température :

$$K^0(T) = \mathrm{e}^{(\mathcal{A}^0(T)/RT)} = \mathrm{e}^{(-\Delta_r G^0(T)/RT)}$$

ou, ce qui est équivalent : $RT \cdot \ln K^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = \mathcal{A}^0(T)$

- On appelle *température d'inversion*, la température T_i telle que $K^0(T_i) = 1$; c'est la température pour laquelle :

$$-\Delta_r G^0(T_i) = \mathcal{A}^0(T_i) = 0$$

CQFR

EXPRESSIONS DE $K^0(T)$

Systèmes gazeux parfaits

• Expression à l'aide des pressions partielles $\left(a_i = \dfrac{p_i}{p^0}\right)$:

$$K^0(T) = \prod_i \left(\frac{p_{i,\,\text{éq}}}{p^0}\right)^{\nu_i}$$

• Expression à l'aide des quantités de matière :

$$K^0(T) = \prod_i (n_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{n \cdot p^0}\right)^{\sum_i \nu_{i(g)}} \quad \text{ou} \quad K^0(T) = \prod_i (n_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{RT}{V \cdot p^0}\right)^{\sum_i \nu_{i(g)}}$$

avec : $p_i = \dfrac{n_i}{n} \cdot p$; $n = \sum_i n_i$; $p = \sum_i p_i$; $p_i = n_i \cdot \dfrac{RT}{V}$

• Expression à l'aide des fractions molaires :

$$K^0(T) = \prod_i (x_{i,\,\text{éq}})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{\sum_i \nu_{i(g)}}, \quad \text{avec } x_i = \frac{n_i}{n}$$

Mélange condensé idéal ($a_i = x_i$, fraction molaire)

$$K^0(T) = \prod_i (x_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}$$

Solution aqueuse diluée idéale $\left(a_i = \dfrac{c_i}{c^0}\right)$

$$K^0(T) = \prod_i \left(\frac{c_{i,\,\text{éq}}}{c^0}\right)^{\nu_i}$$

Systèmes polyphasés

La constante d'équilibre s'écrit alors en précisant l'activité de chacun des constituants participant à l'équilibre.

RELATION ENTRE CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

Soit un équilibre (3) dont l'équation est la combinaison des équations des équilibres (1) et (2) :

$$(3) = q \cdot (1) + r \cdot (2) \quad \text{alors} \quad K_3^0 = (K_1^0)^q \cdot (K_2^0)^r$$

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La relation isobare de Van't Hoff précise comment $K^0(T)$ varie avec la température :

$$\frac{\mathrm{d}(\ln K^0(T))}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Lorsque la température augmente, la constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T)$ croît pour une réaction endothermique, et décroît pour une réaction exothermique.

Intégrée, la relation de Van't Hoff donne :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \cdot \mathrm{d}T$$

Lorsque l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^0$ peut être considérée comme constante :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{T} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T^2} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Exercices

Applications directes du cours

1 Synthèse de l'eau

Considérons l'équilibre de synthèse de l'eau :

$$2\ H_2(g) + O_2(g)\ =\ 2\ H_2O(g)$$

pour lequel l'affinité chimique standard vaut (en $J\,.\,mol^{-1}$) :

$$\mathcal{A}^0(T) = 495\ 000 - 7{,}8\,.\,T\,.\ln T - 33{,}0\,.\,T - 0{,}01\,.\,T^2$$

1) Déterminer $\mathcal{A}^0(T)$ et $K^0(T)$ pour $T_1 = 1\ 500$ K et $T_2 = 3\ 000$ K . Commenter les résultats obtenus.

2) Un mélange contenant une quantité n_1 de dihydrogène, n_2 de dioxygène et n_3 d'eau est porté à la température T, sous la pression $p = 1{,}0$ bar .

a) Calculer l'affinité chimique de ce système pour la réaction de synthèse de l'eau dans les trois cas suivants :

α) $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$ mol , à $T = 1\ 500$ K ;

β) $n_1 = n_2 = 0{,}05$ mol et $n_3 = 0{,}90$ mol , à $T = 1\ 500$ K ;

γ) $n_1 = 2/30$ mol , $n_2 = 1/30$ mol et $n_3 = 0{,}90$ mol , à $T = 3\ 000$ K .

b) En déduire le sens d'évolution de chaque mélange.



Taux d'avancement isobare

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :

$$PCl_5(g)\ =\ PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

1) Déterminer la constante K^0 de cet équilibre à 500 K, puis à 800 K.

2) Calculer le taux d'avancement de la réaction, à l'équilibre, lorsqu'on introduit une quantité n_0 de PCl_5 à 500 K, la pression restant constante et égale à 1,0 bar. **SOS**

3) Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre, si la pression est portée à 10,0 bar à 500 K ?

Données (grandeurs standard supposées indépendantes de la température) :

espèces	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
$\Delta_f H^0$ ($kJ\,.\,mol^{-1}$)	– 374,9	– 287,0	0
S^0 ($J\,.\,K^{-1}\,.\,mol^{-1}$)	364,5	311,7	223,0

SOS : *Le taux d'avancement τ défini par rapport au constituant B_i s'écrit :*

$$\tau = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$



Synthèse du méthanol

On étudie l'équilibre de synthèse du méthanol selon l'équation :

$$CO(g) + 2\ H_2(g)\ =\ CH_3OH(g)$$

1) Calculer $\Delta_r H^0(298\ K)$ et $\Delta_r G^0(298\ K)$ pour cet équilibre.

2) En déduire $\Delta_r S^0(298\ K)$; le signe était-il prévisible ?

3) En supposant que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ soient, pour cette réaction, indépendantes de la température, calculer la température pour laquelle la constante d'équilibre vaut $K^0 = 8{,}0\,.\,10^{-3}$.

4) On étudie l'équilibre ci-dessus à la température pour laquelle $K^0 = 8{,}0\,.\,10^{-3}$. Dans un réacteur, on introduit 3 mol de monoxyde de carbone et 5 mol de dihydrogène.

Quelle doit être la pression du système pour que le taux de conversion ρ du monoxyde de carbone soit de 80 % ? **SOS**

5) **En opérant à la même température, on introduit, dans un réacteur de volume constant, $V = 5{,}0\ dm^3$, 2 mol de dihydrogène et a mol de monoxyde de carbone. Soit x, la quantité de méthanol à l'équilibre.

a) Montrer que x croît lorsque a augmente. **SOS**

b) Déterminer a lorsque $x = 0{,}90$.

Données à 298 K *(en* $kJ\,.\,mol^{-1}$*) :*

espèces	$CO(g)$	$CH_3OH(g)$
$\Delta_f H^0$	– 110,5	– 201,2
$\Delta_f G^0$	– 137,3	– 161,9

SOS : 4) $\rho = \dfrac{n(CO)\ \text{transformé}}{n(CO)\ \text{initial}}$

5) • *Utiliser la relation* **(3.30)**.

• *Vérifier, en dérivant logarithmiquement à V et T constants, l'expression de* $Q_{éq}$*, que* $\dfrac{dx}{da}$ *est positif.*



Composés du soufre

L'équilibre d'équation :

$$2\ SO_2(g) + O_2(g)\ =\ 2\ SO_3(g)$$

est étudié dans deux réacteurs, sous la pression maintenue constante de 1,0 bar.

Les équilibres sont réalisés à partir des réactifs SO_2 et O_2, pris dans les proportions stœchiométriques. Soit ρ, le taux de conversion de SO_2, c'est-à-dire le rapport de la quantité de SO_2 consommé, à la quantité SO_2 au départ.

Dans le premier réacteur à 550 °C, $\rho = 0{,}80$, et dans le second réacteur à 420 °C, $\rho = 0{,}97$.

1) La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

2) Calculer les constantes d'équilibre à 550 °C et 420 °C ; en déduire l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction, supposées constantes sur l'intervalle [420 °C ; 550 °C].

(D'après Concours Communs Polytechniques.)

5 Métallurgie du chrome

Industriellement, le chrome peut être préparé par réduction de l'oxyde de chrome (III) par le dihydrogène selon l'équation :

$$Cr_2O_3(s) + 3\ H_2(g) \ = \ 2\ Cr(s) + 3\ H_2O(g)$$

À l'équilibre, sous une pression de dihydrogène constante et égale à 1,0 bar, on mesure les valeurs suivantes pour la pression de vapeur d'eau en fonction de la température :

θ(°C)	932	966	1 002	1 138	1 427
$10^4 . p(H_2O)$ (bar)	3,66	6,20	8,80	29,5	256

Les enthalpies standard de réaction et de formation seront supposées constantes sur l'intervalle [900 °C ; 1 500 °C].

1) a) Déterminer graphiquement l'enthalpie standard de la réaction.

b) En déduire l'enthalpie standard de formation de l'oxyde de chrome (III), connaissant celle de l'eau :

$$\Delta_f H^0(H_2O(g)) = -241{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

2) Dans un récipient de volume $V = 10{,}0$ L, initialement vide, on introduit 0,10 mol de dihydrogène et $5{,}0 . 10^{-4}$ mol de Cr_2O_3. Le récipient est porté à 932 °C.

a) Calculer les pressions partielles de dihydrogène et de vapeur d'eau à l'équilibre. **SOS**

b) Déterminer la quantité de chrome formé.

3) Quelle doit être la température minimale du système pour observer la réduction totale de $5{,}0 . 10^{-4}$ mol de Cr_2O_3 en chrome métallique, en présence de 0,10 mol de dihydrogène ? **SOS**

SOS : 2) a) *Utiliser la relation* **(3.28)**.
3) *Utiliser le graphe du* **1) a)**.



6 Densité d'un mélange d'oxydes d'azote

Soit l'équilibre, d'équation : $2\ NO_2(g) \ = \ N_2O_4(g)$
Réalisé à 25 °C, cet équilibre est étudié sous une pression de 1,0 bar, à partir de N_2O_4 pur. À l'équilibre, la densité par rapport à l'air du mélange est $d = 2{,}47$ ($\overline{M}_{air} = 29{,}0$ g.mol^{-1}).

1) Calculer le coefficient de dissociation α de N_2O_4.

2) Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α, de la pression totale p et de la pression de référence p^0 ; la calculer à 25 °C.

(D'après Concours communs Polytechniques.)



7 Coefficient de dissociation isochore

Soit l'équilibre, d'équation :

$$CH_4(g) \ = \ C(s) + 2\ H_2(g)$$

À 500 °C, la constante thermodynamique de cet équilibre vaut $K^0(500\ °C) = 0{,}41$. L'enthalpie standard de cette réaction, supposée constante sur l'intervalle [500 °C ; 850 °C], vaut $\Delta_r H^0 = 75$ kJ.mol^{-1}.

1) Calculer la constante de cet équilibre à 850 °C.

2) Dans un récipient vide, de volume $V = 50{,}0$ L, maintenu à 850 °C, on introduit une mole de méthane. **SOS**

a) Calculer le taux de dissociation α du méthane à l'équilibre.

b) En déduire la pression totale et la densité, par rapport à l'air, de la phase gazeuse.

SOS : *Utiliser la relation* **(3.30)**.

UTILISATION DES ACQUIS



8 *Stabilité de la molécule d'eau

On considère la réaction de dissociation de l'eau selon :

$$2\ H_2O(g) \ = \ 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

1) Déterminer les expressions $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ et $\ln K^0(T) = g(T)$ pour cette réaction. **SOS**

2) Calculer $\Delta_r G^0$ et K^0 pour $T = 2\ 000$ K.

3) Établir la relation existant entre $K^0(T)$ et α, coefficient de dissociation de l'eau. En déduire α à 2 000 K, sous une pression de 1,0 bar.

Données à 298 K *pour* $\Delta_f H^0$ *et* S^0:

espèces	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^0$(kJ.mol^{-1})	0	0	– 241,8
S^0(J.K^{-1}.mol^{-1})	130,5	204,8	188,5
C_p^0(J.K^{-1}.mol^{-1})	$28{,}6 + 1{,}2 . 10^{-3} . T$	$36{,}1 + 0{,}8 . 10^{-3} . T$	$30{,}1 + 11{,}3 . 10^{-3} . T$

SOS : • *Utiliser les relations de Kirchhoff* **(2.24)** *et* **(2.29)**.
• $\int \ln(x) . dx = x(\ln(x) - 1)$.



9 Synthèse de la propanone

Le méthane réagit avec le cétène CH_2CO pour donner la propanone selon la réaction d'équation :

$$CH_4(g) + CH_2CO(g) \ = \ CH_3COCH_3(g)$$

1) a) Calculer $\Delta_r H^0$(298 K), $\Delta_r G^0$(298 K) et $\Delta_r S^0$(298 K).

b) En déduire les valeurs de la constante K^0 et de l'entropie absolue de la propanone, à 298 K.

2) Déterminer la température T_1 pour laquelle $K^0 = 20$, en admettant que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ soit indépendante de la température.

3) On réalise l'équilibre ci-dessus à la température T_1.

a) Calculer le taux de transformation du cétène à l'équilibre, lorsque celui-ci est obtenu à partir de réactifs en proportions stœchiométriques sous une pression totale de 1,0 bar.

b) Sous quelle pression totale faut-il opérer pour obtenir un taux de transformation de 98 %, les réactifs étant pris en proportions stœchiométriques ?

Données à 298 K *:*

espèces	$CH_4(g)$	$CH_2CO(g)$	$CH_3COCH_3(g)$
$\Delta_f H^0$(kJ . mol^{-1})	– 74,83	– 61,03	– 216,5
$\Delta_f G^0$(kJ . mol^{-1})	– 50,81	– 61,86	– 152,7
S^0(J . K^{-1} . mol^{-1})	186,2	247,3	–



10 *Synthèse de l'ammoniac

Une enceinte, maintenue à la température constante de 400 K, est divisée en deux compartiments de volumes égaux, $V = 1,0$ L , contenant l'un du diazote sous une pression de 1,0 bar, l'autre du dihydrogène sous une pression de 3,0 bar.

Soit l'équilibre d'équation :

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) = 2\,NH_3(g)$$

1) Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction, supposées indépendantes de la température ; en déduire l'enthalpie libre standard de cette réaction et la constante d'équilibre à 400 K.

2) Lors de la réunion des deux compartiments, l'équilibre s'établit ; déterminer dans ce cas :

a) le degré d'avancement de la réaction ;

b) l'avancement de la réaction ;

c) les pressions partielles des différents constituants.

3) Calculer les variations d'enthalpie libre ΔG, d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS associées à la transformation qui se produit lors de la réunion des deux compartiments. **SOS**

Données à 298 K *:*

espèces	$H_2(g)$	$N_2(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta_f H^0$(kJ . mol^{-1})	0	0	– 46,1
S^0(J . K^{-1} . mol^{-1})	130,6	191,5	192,3

(D'après Concours Centrale-Supélec.)

SOS : 3) *Utiliser* $\Delta G = G_{éq} - G_{in} = f(\alpha)$
avec $G_{éq} = \sum_i n_{i\,éq} . \mu_{i\,éq}$ *et* $G_{in} = \sum_i n_i(0) . \mu_i(0)$.

• *Utiliser les relations* **(2.22)** *et* $\Delta G = \Delta H - T . \Delta S$



11 **Dissociation de l'ammoniac

L'affinité chimique standard de l'équilibre de dissociation de l'ammoniac, selon l'équation :

$$2\,NH_3(g) = 3\,H_2(g) + N_2(g)$$

dépend de la température :

$\mathscr{A}^0(T) = -87,0 . 10^3 + 59,4 . T . \log T + 31,6 . T$ (en J . mol^{-1})

1) Déterminer les expressions de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$, de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(T)$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^0(T)$ pour cette réaction. Justifier le signe de $\Delta_r S^0(T)$. **SOS**

2) Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

3) Calculer l'affinité chimique standard du système $\mathscr{A}^0$(473 K) et la constante d'équilibre K^0(473 K).

4) a) Déterminer, à 473 K, l'affinité chimique des deux systèmes ayant les compositions suivantes sous une pression totale de 10 bar :

α) $n(H_2) = 2,0$ mol ; $n(N_2) = 2,0$ mol ; $n(NH_3) = 1,0$ mol ;

β) $n(H_2) = 0,030$ mol ; $n(N_2) = 0,010$ mol ; $n(NH_3) = 0,96$ mol .

b) En déduire le sens d'évolution de chaque système.

c) Pour le système **β**, déterminer la composition du système à l'équilibre.

5) On considère la dissociation d'une quantité n_o d'ammoniac à 473 K, sous une pression totale p. Soit α, le coefficient de dissociation de NH_3 .

a) Établir la relation $\alpha = f(p)$; tracer le graphe correspondant. **SOS**

b) Pour quelle pression a-t-on $\alpha = 0,50$?

SOS : 1) *Utiliser les relations* **(2.34)**, **(2.35)**, **(2.36)** *et* **(3.5)**.
5) *Utiliser une calculette ou un logiciel adapté (Solwin par exemple).*



12 *Dissociation du bromure de cuivre (II)

Soit l'équilibre de dissociation du bromure de cuivre (II) selon l'équation : $2\,CuBr_2(s) = 2\,CuBr(s) + Br_2(g)$

• À $T_1 = 450$ K , $p_{éq}(Br_2) = 6,71 . 10^{-3}$ bar .

• À $T_2 = 550$ K , $p_{éq}(Br_2) = 6,71 . 10^{-1}$ bar .

1) Vérifier que la réaction étudiée est une réaction d'oxydoréduction.

2) Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de cette réaction, à T_1 et à T_2.

3) En déduire l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cette réaction, supposées constantes sur l'intervalle [450 K ; 550 K].

4) Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10,0$ L et maintenu à 550 K, on introduit 0,50 mol de bromure de cuivre (II).

a) Déterminer la composition du système à l'équilibre. **SOS**

b) Quel volume minimal faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre (II) disparaisse ?

5) Le récipient de volume $V = 10{,}0$ L , toujours à 550 K, contient à présent 0,500 mol de bromure de cuivre (I) et 0,100 mol de dibrome. Le système évolue-t-il ?

SOS : 4) a) *Utiliser les données de l'énoncé et la loi du gaz parfait.*

5) *Déterminer Q puis $\mathcal{A}$.*



**Combustion du monoxyde de carbone

On considère la combustion adiabatique d'une mole de monoxyde de carbone avec une quantité juste suffisante d'air (de composition molaire : 20 % de dioxygène et 80 % de diazote) selon :

$$CO(g) + 1/2\ O_2(g) = CO_2(g)$$

1) Calculer la température maximale T_f (température de flamme) susceptible d'être atteinte par le système, en considérant que la réaction est totale et rapide. **SOS**

2) En réalité, la réaction n'est pas totale. En première approximation, on admet que la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut :

$$K^0(T) = \exp(a + b \cdot T^{-1}) = \exp(-10{,}4 + 34\,040 \cdot T^{-1}) \qquad \textbf{(1)}$$

On se propose de déterminer une valeur plus vraisemblable de la température de flamme T_f atteinte. La réaction a lieu sous une pression totale constante $p = 1{,}0$ bar avec la quantité suffisante d'air. On note α le taux de transformation de CO en CO_2.

a) Justifier rapidement l'expression de $K^0(T)$.

b) Exprimer la constante d'équilibre K^0 en fonction des pressions partielles, puis de α et de p.

c) À l'aide de la relation **(1)**, donner l'expression de T_f en fonction de α (on notera f_1 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0{,}80$.

d) En effectuant un bilan thermique, donner une autre expression de T_f en fonction de α (on notera f_2 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0{,}80$.

e) La valeur exacte de T_f étant celle pour laquelle les fonctions f_1 et f_2 sont égales, la déterminer. **SOS**

Données à 298 K *:*

espèces	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^0$(kJ.mol^{-1})	0	0	– 110,5	– 393,5
C_p^0(J.K^{-1}.mol^{-1})	29,4	29,1	29,1	37,1

SOS : 1) *Revoir les calculs de température de flamme (*chapitre 2 *;* exercice 3*).*

2) e) *Utiliser un logiciel de tracé de fonctions implicites.*



**Équilibre de Deacon

L'équilibre de Deacon d'équation :

$$O_2(g) + 4\ HCl(g) = 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g)$$

avec : $\Delta_r H^0(298\ K) = -114\ kJ \cdot mol^{-1}$

est utilisé aujourd'hui pour produire du dichlore, le chlorure d'hydrogène étant un sous-produit de nombreuses synthèses organiques.

1) Déterminer l'enthalpie standard de formation de HCl.

2) Déterminer l'énergie thermique mise en jeu, à 298 K, lors de l'obtention de 1,0 kg de dichlore.

3) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 700 K ; en déduire qu'elle peut être considérée comme sensiblement constante sur l'intervalle [298 K ; 700 K].

4) On admet que l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cette réaction sont constantes sur l'intervalle [298 K ; 700 K].

a) Calculer $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à 298 K .

b) Montrer que la constante de cet équilibre dépend de T selon la relation :

$$\ln K^0(T) = \frac{a}{T} + b$$

a et b étant des constantes qu'on calculera.

5) On réalise l'équilibre à partir de 2,2 mol de dioxygène et 2,5 mol de chlorure d'hydrogène introduites dans un réacteur porté à la température T_1 et maintenu sous une pression de 1,0 bar. À l'équilibre, le réacteur contient deux fois plus de dioxygène que de chlorure d'hydrogène.

a) Calculer la quantité de dichlore obtenue. **SOS**

b) En déduire la valeur de K^0, puis celle de T_1.

6) On se place maintenant sous une pression variable et à une température T_2 telle que la constante d'équilibre K^0 soit égale à 10,0.

À l'état initial, le réacteur contient un mélange de chlorure d'hydrogène et de dioxygène. On veut obtenir un taux de transformation τ de HCl égal à 80 %.

a) Quelle relation doit relier, à l'équilibre, les pressions partielles de dichlore et de chlorure d'hydrogène ?

b) Montrer que les choix retenus pour K^0 et τ imposent la valeur de la pression partielle en dioxygène ; la déterminer.

Données à 298 K *:*

espèces	$O_2(g)$	$Cl_2(g)$	$HCl(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^0$(kJ.mol^{-1})	0	0	–	– 242
$\Delta_f G^0$(kJ.mol^{-1})	0	0	– 95	– 229
C_p^0(J.K^{-1}.mol^{-1})	29	34	29	34

SOS : 5) a) *Utiliser l'avancement de la réaction.*

4 Lois de déplacement des équilibres

OBJECTIFS

- Savoir définir et déterminer la variance d'un système dans des cas simples.
- Distinguer déplacement et rupture d'équilibre.
- Connaître les principales lois de déplacement des équilibres chimiques et, plus particulièrement, l'influence de la température et de la pression.
- Savoir analyser un système, polyphasé ou non, susceptible d'être le siège d'équilibres chimiques, successifs ou simultanés.

PRÉREQUIS

- Définition d'un constituant physico-chimique (*cf. chap.* 1).
- Définitions de l'affinité chimique $\mathcal{A}$, de la constante d'équilibre K^0 et du quotient de réaction Q (*cf. chap.* 3).
- Expressions de $K^0(T)$ en fonction de la nature du système (*cf. chap.* 3).
- Conditions d'évolution d'un système dont l'affinité chimique pour une réaction donnée est connue (*cf. chap.* 3).



Nous avons vu, au chapitre 3, *qu'un système siège d'un équilibre chimique peut être caractérisé par divers paramètres intensifs : température, pression totale, pressions partielles, fractions molaires, ... Ces paramètres ne sont généralement pas tous indépendants. La* **variance** *permet de préciser le nombre de ceux qui peuvent être fixés indépendamment les uns des autres afin de définir, de façon univoque, l'état du système.*

La connaissance de la variance d'un système renseigne sur la nature des facteurs dont dépend l'état d'équilibre. Il sera alors intéressant de prévoir qualitativement, puis quantitativement, l'effet d'une modification d'un de ces facteurs en particulier la température et la pression ; c'est le rôle des **lois de déplacement des équilibres**.

Suivant la nature des réactifs mis en présence, plusieurs cas peuvent se présenter :

• le système n'évolue pas ;

• le système évolue jusqu'à ce que s'établisse un équilibre chimique ;

• le système évolue jusqu'à la disparition de l'un des constituants du système : il y a alors rupture d'équilibre chimique ;

• le système évolue en étant le siège de plusieurs **équilibres chimiques**, *qui peuvent être* **simultanés** *ou* **successifs**, *jusqu'à un état final à déterminer.*

1 Variance d'un système

1.1. Facteurs d'équilibre

Par définition :

Tout paramètre intensif d'un système physico-chimique en équilibre, dont la variation entraîne une modification de l'état d'équilibre du système, est un facteur d'équilibre.

Cette modification peut être un déplacement ou une rupture d'équilibre.

On distingue généralement deux types de facteurs d'équilibre :

• les deux *paramètres physiques* **pression** p et **température** T(*) ;

• les paramètres décrivant la *composition* des diverses *phases* du système, tels que les **fractions molaires**(**) ou les **pressions partielles** pour les systèmes gazeux.

Dans certains systèmes, la pression n'est pas un facteur d'équilibre(***) ; c'est le cas lorsque tous les constituants du système sont condensés ou pour certains systèmes gazeux. Précisons ce dernier cas.

■ Considérons, par exemple, l'équilibre d'équation :

$$PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

pour lequel $\sum_i \nu_i(g) = +1$.

Sa constante thermodynamique $K^0(T)$ peut s'exprimer à l'aide des fractions molaires et de la pression totale p :

$$K^0(T) = \frac{x(PCl_3) \cdot x(Cl_2)}{x(PCl_5)} \cdot \frac{p}{p^0}$$

Pour une température fixée, c'est-à-dire pour une valeur de $K^0(T)$ particulière, la composition du système, donnée par les fractions molaires, dépend de la pression totale : la pression totale est ici un facteur d'équilibre.

■ En revanche, pour l'équilibre de dissociation de l'iodure d'hydrogène :

$$2\,HI(g) = I_2(g) + H_2(g)$$

$\sum_i \nu_i\,(g) = 0$; la pression n'intervient donc pas dans l'écriture de la constante d'équilibre :

$$K^0(T) = \frac{x(I_2) \cdot x(H_2)}{x(HI)^2}$$

La composition du système, à une température donnée, est alors indépendante de la pression totale.

Ces résultats peuvent être généralisés :

Pour un équilibre d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$, la pression totale n'est un facteur d'équilibre que si $\sum_i \nu_i(g) \neq 0$.

1.2. Définition de la variance d'un système en équilibre

Parmi les différents paramètres intensifs utilisables pour **définir un état d'équilibre d'un système** donné, combien **peuvent-être imposés** par l'expérimentateur ?

(*) Dans certains systèmes, il est nécessaire de considérer d'autres *paramètres physiques* tels que le champ magnétique $\vec{B}$, le champ gravitationnel $\vec{g}$, ... Ils seront systématiquement supposés constants par la suite et ne seront donc pas pris en compte.

(**) On définit les fractions molaires des constituants d'une même phase :

$$x_i^{\varphi} = \frac{n_i^{\varphi}}{\sum_k n_k^{\varphi}}$$

en notant φ la phase considérée ($\varphi = s$; $\varphi = \ell$; $\varphi = v$; …).

Dans ces conditions :

$$\sum_i x_i^{\varphi} = 1$$

(***) Comme nous le justifierons au *paragraphe* 2.1., **la température n'est pas un facteur d'équilibre lorsque la réaction est athermique ($\Delta_r H^0 = 0$)** ; c'est le cas des réactions d'estérification, par exemple.

Inversement, pour **décrire un état d'équilibre d'un système**, combien de ces paramètres **doit-il choisir** ? (*)

La réponse à ces deux questions est donnée par la détermination de la **variance** du système en équilibre.

La *variance v* d'un système en équilibre chimique est le nombre de paramètres intensifs indépendants (T, p, x_i, p_i…) qu'il convient de fixer pour définir un état d'équilibre du système.

Lorsque, pour un système de variance *v*, l'expérimentateur a fixé *v* paramètres intensifs indépendants, tous les autres paramètres intensifs ont des valeurs déterminées qui peuvent être calculées en utilisant, par exemple :

• la relation de Guldberg et Waage ;

• la définition des fractions molaires qui impose $\sum_i x_i = 1$ dans chaque phase ;

• l'expression de la pression totale en fonction des pressions partielles $\sum_i p_i = p$ pour la phase gazeuse... ;

• l'égalité des potentiels chimiques d'un constituant présent dans plusieurs phases.

Le calcul de la variance d'un système repose sur l'**analyse systématique du système**, en examinant le nombre de paramètres intensifs permettant sa description et en faisant l'inventaire des relations liant ces différents paramètres.

(*) • Si le nombre de paramètres fixés est insuffisant le système n'est pas défini de façon univoque.

• Si au contraire le nombre de paramètres fixés est trop important, toutes les contraintes imposées ne peuvent être respectées.

1.3. Calcul de la variance d'un système en équilibre

Soit un système décrit par $\mathcal{P}$ paramètres intensifs *a priori* non indépendants (p, T, p_i, x_i, ...), et soit $\mathcal{R}$, le nombre de relations indépendantes liant ces différents paramètres ; la variance de ce système est :

$$v = \mathcal{P} - \mathcal{R} \qquad (4.1)$$

Apprenons à déterminer *v* sur quelques exemples.

1.3.1. Système monophasé

■ Soit l'équilibre en phase gazeuse :

$$2\,CO_2(g) = 2\,CO(g) + O_2(g)$$

• Étudions tout d'abord le cas où cet équilibre est réalisé à partir de **quantités initiales quelconques** de chacun des trois constituants.

Les fractions molaires $x(CO_2)$, $x(CO)$ et $x(O_2)$, la pression totale *p* et la température constituent un jeu de paramètres intensifs possible : $\mathcal{P} = 5$

Ces paramètres sont liés par deux relations ($\mathcal{R} = 2$) :

$$1 = x(CO_2) + x(CO) + x(O_2) \quad \text{et} \quad K^0(T) = \frac{x(O_2)\,.\,x(CO)^2}{x(CO_2)^2\,.\,p^0}\,.\,p$$

La variance de ce système est donc $v = 5 - 2 = \mathbf{3}$. Il suffit de fixer, par exemple, *p*, *T* et $x(CO_2)$ pour que l'état d'équilibre correspondant soit entièrement déterminé(**).

• Étudions à présent le cas où l'équilibre est réalisé à partir de la dissociation du dioxyde de carbone introduit pur dans le réacteur.

(**) Les pressions partielles $p(CO_2)$, $p(CO)$ et $p(O_2)$ pourraient aussi être retenues pour décrire ces systèmes ; le nombre de paramètres intensifs serait alors de 8, mais le nombre de relations entre les différents paramètres s'accroîtrait aussi de 3 en remarquant que $p_i = x_i\,.\,p$ pour les trois gaz.

Le système peut toujours être décrit par 5 paramètres intensifs, mais il existe **une relation supplémentaire** : à tout instant, les fractions molaires de monoxyde de carbone et de dioxygène sont dans les **proportions stœchiométriques** et il en est de même à l'équilibre :

$$x(CO) = 2\,x(O_2)$$

Dans ces conditions, $\mathcal{R} = 3$, d'où $\boldsymbol{v = 5 - 3 = 2}$; fixer T et p, par exemple, suffit pour qu'un état d'équilibre soit entièrement défini.

On aurait obtenu la même valeur de variance ($v = 2$) si le système initial avait été réalisé avec un mélange stœchiométrique de monoxyde de carbone et de dioxygène.

■ Soit l'équilibre suivant en phase gazeuse :

$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2\,(g) + H_2\,(g)$$

Comme $\sum_i \nu_i(g) = 0$, **la pression n'est pas facteur d'équilibre** (*cf.* § 1.1), il n'est donc pas nécessaire de fixer ce paramètre pour définir le système. Le système est entièrement déterminé si la température et les quatre fractions molaires sont connues, soit $\mathcal{P} = \mathbf{5}$.

Quelles que soient les conditions initiales du système ces cinq paramètres sont toujours liés par les deux relations :

$$x(CO) + x(H_2O) + x(CO_2) + x(H_2) = 1$$

et

$$K^0(T) = \frac{x(CO_2)\,.\,x(H_2)}{x(CO)\,.\,x(H_2O)}$$

La valeur de la variance dépend alors des conditions initiales du système(*) :

• Si les quatre gaz sont mélangés initialement dans des proportions quelconques :

$$\mathcal{R} = \mathbf{2} \quad \text{et} \quad v = 5 - 2 = \mathbf{3}$$

Le système est entièrement déterminé en se donnant par exemple la température et deux fractions molaires.

• Si le mélange initial n'est constitué que de monoxyde de carbone et d'eau, *mais en proportions quelconques*, alors à tout instant :

$$x(CO_2) = x(H_2)$$

dans ces conditions :

$$\mathcal{R} = \mathbf{3} \quad \text{et} \quad v = 5 - 3 = \mathbf{2}$$

Le système est entièrement déterminé en se donnant par exemple la température et une fraction molaire ou en se donnant deux fractions molaires indépendantes(**).

• Si le mélange initial n'est constitué que de monoxyde de carbone et d'eau, *mais en proportions stœchiométriques*, alors non seulement :

$$x(CO_2) = x(H_2)$$

mais aussi :

$$x(CO) = x(H_2O)$$

dans ces conditions :

$$\mathcal{R} = \mathbf{4} \quad \text{et} \quad v = 5 - 4 = \mathbf{1}$$

Le système est entièrement déterminé en se donnant par exemple la température ou une fraction molaire(***).

1.3.2. Système polyphasé

Lorsqu'il est seul dans sa phase(****) un solide ou un liquide à une fraction molaire égale à l'unité ; celle-ci ne constitue donc pas un facteur d'équilibre du système. Il suffit alors de raisonner comme ci-dessus pour les espèces gazeuses lorsqu'elles sont présentes. Examinons les deux cas suivants.

(*) Vérifier que dans chaque cas le système conduit à une équation ne présentant plus qu'une seule inconnue.

(**) Le même résultat est obtenu en ne partant que de dioxyde de carbone et de dihydrogène.

(***) Le même résultat est obtenu en ne partant que de dioxyde de carbone et de dihydrogène mais en proportions stœchiométriques

(****) • Un système gazeux ne forme qu'une seule phase.
• Tout corps condensé (solide ou liquide) pur constitue une seule phase.
• Pour un mélange de solides ou de liquides, il convient de s'interroger sur leur miscibilité pour déterminer le nombre de phases présentes.

■ Soit un système constitué de carbonate de calcium $CaCO_3$, d'oxyde de calcium CaO et de dioxyde de carbone CO_2 en équilibre selon l'équation :

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

Le système est entièrement déterminé si la température et la pression de dioxyde de carbone sont connues, soit $\mathcal{P} = \mathbf{2}$.

Ces deux paramètres sont liés par la relation :

$$K^0(T) = \frac{p(CO_2)}{p^0}$$

d'où : $\mathcal{R} = \mathbf{1}$ et $v = 2 - 1 = \mathbf{1}$

Il suffit de se donner la température ou la pression pour que le système soit entièrement déterminé.

■ Soit un système constitué des trois solides suivants seuls dans leurs phases l'oxyde magnétique Fe_3O_4, la wüstite FeO et le fer Fe en équilibre selon l'équation :

$$4\,FeO(s) = Fe_3O_4(s) + Fe(s)$$

Toutes les espèces étant solides et seules dans leurs phases, la composition du système est connue :

$$x(Fe_3O_4) = x(FeO) = x(Fe) = 1{,}00$$

le seul paramètre qui n'est pas connu est alors la température(*) ; dans ces conditions : $\mathcal{P} = \mathbf{1}$.

L'activité de chacune de ces espèces étant égale à l'unité :

$$a(Fe_3O_4) = a(FeO) = a(Fe) = 1{,}00$$

la constante de cet équilibre vaut $K^0(T) = 1$; K^0 étant connue, la température du système est imposée, d'où : $\mathcal{R} = \mathbf{1}$ et $v = 1 - 1 = \mathbf{0}$

Le système est *invariant*(**) et l'opérateur ne peut alors imposer aucun paramètre : si les trois solides sont en équilibre la température est imposée.

Il n'existe qu'une seule température pour laquelle ces trois solides sont en équilibre.

(*) Toutes les espèces étant solide $\sum_i \nu_i(g) = 0$ et la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

(**) • Si $v = 0$, le système est *invariant*.
• Si $v = 1$, il est *monovariant*.
• Si $v = 2$, il est *divariant*.
• Si $v = 3$ il est *trivariant*…

1.4. Choix des paramètres intensifs

Une fois la variance d'un système en équilibre déterminée, peut-on choisir n'importe quel paramètre intensif pour définir un état d'équilibre ?

Illustrons ce problème avec l'équilibre de réduction de la wüstite FeO par le monoxyde de carbone CO :

$$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$$

Pour cet équilibre, $\sum_i \nu_i(g) = 0$; la pression n'est pas facteur d'équilibre.

Ce système est entièrement déterminé si la température et les fractions molaires $x(CO)$ et $x(CO_2)$ sont connues(***), soit $\mathcal{P} = \mathbf{3}$.

Ces trois paramètres sont liés par deux relations :

$$x(CO) + x(CO_2) = 1$$

et :

$$K^0(T) = \frac{x(CO_2)}{x(CO)}$$

d'où : $\mathcal{R} = \mathbf{2}$ et $v = 3 - 2 = \mathbf{1}$

Il suffit donc de fixer un seul paramètre intensif pour définir un état d'équilibre de ce système, c'est-à-dire pour que soient connus ou puissent être déterminés tous les autres paramètres intensifs le caractérisant.

Vérifions-le en fixant, tour à tour, la température, la fraction molaire d'un des gaz ou l'une des pressions partielles.

(***) FeO et Fe étant solides et seuls dans leur phase :

$x(FeO) = 1$ et $x(Fe) = 1$

■ Si T est fixée, $K^0(T)$ est connue à l'aide de la relation :

$$K^0(T) = e^{\mathcal{A}^0(T)/RT}$$

De plus : $$K^0(T) = \frac{x(CO_2)}{x(CO)} = \frac{1 - x(CO)}{x(CO)} = \frac{p(CO_2)}{p(CO)}$$

Il est donc possible de déterminer $x(CO)$, $x(CO_2)$ et le rapport des pressions partielles, mais il n'est pas possible d'en déterminer la somme p.

■ Si $x(CO)$ (ou $x(CO_2)$) est fixée, on peut en déduire K^0 et donc T, ainsi que le rapport des pressions partielles ; il n'est toujours pas possible de déterminer la pression totale p.

■ Si $p(CO)$ (ou $p(CO_2)$) est fixée, on ne peut déduire aucun autre paramètre intensif. En revanche, si on se donne **en plus** la pression totale, alors tous les autres paramètres intensifs peuvent être déterminés.

Dans les trois cas envisagés, il est nécessaire de connaître la pression totale – qui n'est pas facteur d'équilibre – pour pouvoir déterminer tous les paramètres à l'équilibre ; ce résultat est général :

Si un paramètre physique intensif (p, T, ...) n'est pas facteur d'équilibre, il doit cependant être fixé pour pouvoir entièrement définir un état du système à l'équilibre.

1.5. Intérêt du calcul de la variance

Dans de très nombreux problèmes consacrés aux équilibres chimiques, des calculs de variance sont demandés, puis exploités(*). En effet, connaissant la variance d'un système en équilibre chimique ou susceptible de l'être, il est possible :

- de déterminer, sans aucun autre calcul, si la modification de l'un des paramètres intensifs perturbera ou non le système ;
- de déterminer si les conditions initiales proposées correspondent à un état d'équilibre ou vont permettre d'atteindre un tel état ;
- de déterminer si des équilibres peuvent être simultanés ou successifs...

(*) Dans tous les cas expliciter le résultat trouvé en proposant un choix de paramètres possibles.

▶ *Pour s'entraîner : ex. 1 et 2.*

2 Déplacement d'équilibre

Connaissant la variance d'un système en équilibre, il est intéressant de savoir dans quel sens l'équilibre va évoluer lors de la modification d'un des paramètres intensifs.

Comme nous l'avons vu au *chapitre* 3, l'utilisation de l'affinité chimique $\mathcal{A}$, de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ ou du quotient de réaction Q permet de répondre à cette interrogation.

Nous nous intéresserons à l'aspect qualitatif des *déplacements d'équilibre* et ne considérerons que les systèmes où un seul des paramètres intensifs ou extensifs est modifié.

La détermination de l'état final du système, après perturbation, s'obtient ensuite à partir de la relation de Guldberg et Waage et des équations de bilan de matière (*cf. chap.* 3).

2.1. Déplacement et rupture d'équilibre

2.1.1. Généralités

Dans un système en équilibre chimique, la modification d'un paramètre, intensif ou extensif, provoque généralement une évolution du système vers un nouvel état d'équilibre.

L'état d'équilibre final peut être obtenu par :

• **déplacement de l'équilibre initial**, s'il correspond au même système physico-chimique ;

• **rupture d'équilibre**, s'il ne correspond pas au même système physico-chimique (apparition ou disparition d'une phase ou d'un constituant)(*).

(*) L'état final est toujours un état d'**équilibre thermodynamique**, c'est-à-dire correspondant à un minimum d'enthalpie libre à T et p constantes, mais pas nécessairement à un état d'**équilibre chimique**.

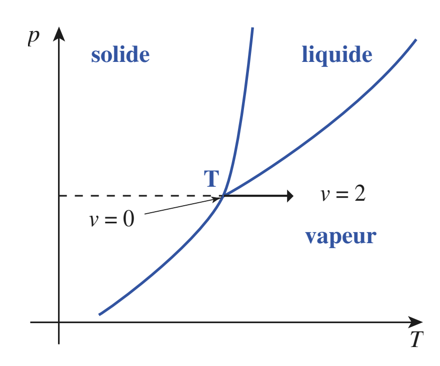
■ Pour un système invariant ($v = 0$), tous les paramètres sont naturellement fixés et dépendants ; toute modification de l'un d'eux provoque **une rupture d'équilibre** (*doc.* 1).

■ Dans un système monovariant ($v = 1$), l'équilibre est déterminé en fixant un paramètre dont dépendent tous les autres. Modifier l'un d'eux en bloquant tous les autres provoque nécessairement **une rupture d'équilibre** (*doc.* 2).

■ Dans un système divariant ($v = 2$), il faut fixer deux paramètres pour que tous les autres puissent être déterminés. Il est donc possible, en faisant varier un paramètre intensif, les autres restant bloqués, d'observer un déplacement de l'équilibre considéré et pas nécessairement sa rupture.

D'où la conclusion suivante :

Un déplacement d'équilibre ne peut s'observer en faisant varier un paramètre intensif (les autres étant bloqués) que si la variance du système est au moins égale à 2.



Doc. 1. *Au point triple* T ($v = 0$)*, les trois phases solide, liquide et vapeur coexistent. Une élévation isobare de température provoque la disparition des phases solide et liquide : il y a rupture d'équilibre.*

2.1.2. Méthode d'étude des déplacements d'équilibre

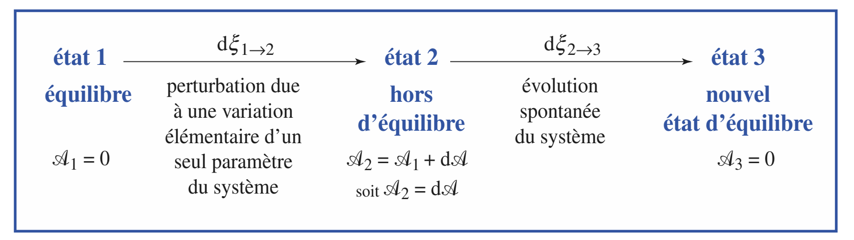
Soit un système en équilibre dans un état **1**. À l'instant t, l'un des paramètres intensifs (T, p, x_i, ...) ou extensifs (n_i, V, ...) subit une rapide variation élémentaire.

Pour étudier l'effet de cette perturbation, nous admettrons qu'il est possible de considérer deux états successifs de ce système :

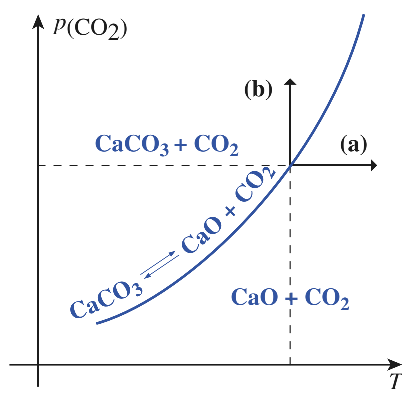
• un état **2**, dans lequel seul le paramètre modifié diffère de la valeur qu'il avait dans l'état **1**, la composition du système restant, elle, inchangée ;

• un état **3**, qui correspond au **nouvel état d'équilibre**, après évolution *spontanée* du système.

Le *document* 3 résume la méthode d'étude :



Doc. 3. *Étude d'un déplacement d'équilibre par perturbation élémentaire.*



Doc. 2. *L'équilibre de dissociation du carbonate de calcium :*

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

est monovariant.

Une élévation isobare de température **(a)** *provoque la disparition totale de* $CaCO_3$*. En revanche, une élévation isotherme de pression* **(b)** *fait disparaître* CaO.

La condition d'évolution spontanée d'un système physico-chimique fermé, appliqué au système dans l'état 2, conduit à la relation :

$$\mathcal{A}_2 \,.\, \mathrm{d}\xi_{2\to3} > 0$$

soit comme :

$$\mathcal{A}_1 = 0$$

$$\mathrm{d}\mathcal{A} \,.\, \mathrm{d}\xi_{2\to3} > 0$$

que nous noterons par la suite :

$$\mathbf{d}\mathcal{A}\,.\,\mathbf{d}\xi > 0 \qquad \textbf{(4.2)}$$

2.2. Influence de la température : loi de Van't Hoff

Comment évolue un équilibre lors d'une variation de température à pression constante ?

Afin d'utiliser la relation **(4.2)** considérons $\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_p$:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_p = -\partial\left(\frac{\sum_i \nu_i \,.\, \mu_i}{\partial T}\right)_p$$

soit :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_p = -\sum_i \nu_i \,.\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{(4.3)}$$

À l'aide de la relation **(1.40)** :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -S_{\mathrm{m},\,i}$$

l'équation **(4.3)** se réécrit :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_p = \sum_i \nu_i \,.\, S_{\mathrm{m},\,i}$$

soit à l'aide de la relation **(2.27)** :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_p = \Delta_{\mathrm{r}}S(T) \qquad \textbf{(4.4)}$$

À la température T, le système est en équilibre aussi :

$$\Delta_{\mathrm{r}}G(T) = 0\,, \quad \text{soit} \quad \Delta_{\mathrm{r}}H(T) - T\,.\,\Delta_{\mathrm{r}}S(T) = 0$$

et :

$$\Delta_{\mathrm{r}}S(T) = \frac{\Delta_{\mathrm{r}}H(T)}{T}$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\mathrm{r}}H(T)}{T} \qquad \textbf{(4.5)}$$

Pour les réactions entre gaz parfaits : $\Delta_{\mathrm{r}}H(T) = \Delta_{\mathrm{r}}H^0(T)$

alors que pour celles mettant en jeu des gaz réels, les solides et les liquides (*cf. chap.* 2 § 3.1) :

$$\Delta_{\mathrm{r}}H(T) \approx \Delta_{\mathrm{r}}H^0(T)$$

Par la suite, pour étudier l'évolution d'un système lors d'une variation isobare de la température, nous admettrons que, pour toute réaction :

$$\Delta_{\mathrm{r}}H(T) = \Delta_{\mathrm{r}}H^0(T)$$

Dans ces conditions et à pression constante :

$$\frac{\mathbf{d}\mathcal{A}}{\mathbf{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{r}}H^0(T)}{T} \qquad \textbf{(4.6)}$$

La relation d'évolution spontanée du système **(4.2)** :

$$\mathrm{d}\mathcal{A}\,.\,\mathrm{d}\xi > 0$$

devient :

$$\frac{\Delta_r H^0(T)}{T}\,.\,\mathrm{d}T\,.\,\mathrm{d}\xi > 0$$

soit, comme la température absolue est nécessairement positive :

$$\boldsymbol{\Delta_r H^0(T)\,.\,\mathrm{d}T\,.\,\mathrm{d}\xi > 0} \qquad \textbf{(4.7)}$$

Lors d'une variation isobare de température, le sens d'évolution spontané de l'équilibre ne dépend que du signe de l'enthalpie libre standard de la réaction considérée :

■ Pour une **réaction endothermique, $\Delta_r H^0(T) > 0$**, une élévation de température, **$\mathrm{d}T > 0$**, provoque un accroissement de l'avancement, **$\mathrm{d}\xi > 0$**, soit une **évolution de l'équilibre dans le sens 1 ou sens direct**.

■ Pour une **réaction exothermique**, **$\Delta_r H^0(T) < 0$**, une élévation de température, **$\mathrm{d}T > 0$**, provoque une diminution de l'avancement, **$\mathrm{d}\xi < 0$**, soit une **évolution de l'équilibre dans le sens 2 ou sens inverse**.

Ces résultats conduisent à l'énoncé général suivant (*doc.* 4) qui constitue la loi de Van't Hoff[(*)] :

(*) Une réaction chimique exothermique dans le sens 1 ou sens direct d'écriture de l'équation est endothermique dans le sens 2 ou sens inverse.

Toute élévation isobare de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

$\mathrm{d}T > 0$; $\Delta_r H^0 > 0$

sens 1 →

Doc. 4. *Influence d'une augmentation de la température sur un équilibre chimique pour une réaction endothermique ; une diminution de la température produit bien sûr l'effet inverse.*

Remarque :

Pour une réaction athermique, $\Delta_r H^0 = 0$, la température n'est pas un facteur d'équilibre (c'est le cas de l'estérification, par exemple).

Application 1

Influence de la température sur la synthèse de l'ammoniac NH_3

Pour la synthèse de l'ammoniac selon :

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\,NH_3(g)$$

$\Delta_r H^0 = -\ 92{,}42\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$ et $K^0(500\ \mathrm{K}) = 0{,}205$

1) *Préciser l'effet d'une élévation de température isobare sur cet équilibre.*

2) *Vérifier le résultat en déterminant $K^0(550\ \mathrm{K})$, $\Delta_r H^0$ étant supposée constante sur l'intervalle [500 K ; 550 K].*

1) La synthèse de l'ammoniac est exothermique ; une élévation isobare de température déplace donc l'équilibre étudié dans le sens **2**, sens de la dissociation de l'ammoniac.

2) $K^0(550\ \mathrm{K})$ se détermine en intégrant la relation :

$$\mathrm{d}(\ln K^0(T)) = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}\,.\,\mathrm{d}T$$

soit, comme $\Delta_r H^0$ est supposée constante sur l'intervalle [500 K ; 550 K] :

$$\ln K^0(550\ \mathrm{K}) = \ln K^0(500\ \mathrm{K}) - \frac{\Delta_r H^0}{R}\left[\frac{1}{T}\right]_{500}^{550}$$

d'où :

$$\boldsymbol{K^0(550\ \mathrm{K}) = 2{,}72\,.\,10^{-2}}$$

Nous vérifions que $K^0(550\ \mathrm{K})$ est inférieure à $K^0(500\ \mathrm{K})$.

2.3. Quotient de réaction Q et évolutions isothermes d'un système

Soit un système siège d'un équilibre chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$.

Nous avons établi au *chapitre* 3 que l'affinité chimique $\mathcal{A}$ de ce système vaut, pour cette réaction (*cf.* **3.15** et **3.16**) :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT.\ln Q \quad \text{avec} \quad Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

En remplaçant $\mathcal{A}^0$ par $RT.\ln K^0$, l'expression **(3.15)** se réécrit :

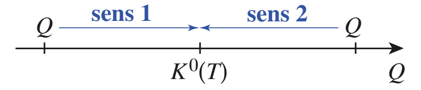
$$\mathcal{A} = RT.\ln K^0 - RT.\ln Q$$

soit, enfin :

$$\boldsymbol{\mathcal{A} = RT\,.\,\ln \frac{K^0}{Q}} \quad \textbf{(4.8)}$$

La relation **(4.8)** permet d'étudier l'influence de perturbations isothermes du système telles que la variation de la pression totale ou l'introduction d'un constituant actif ou non.

En effet, si T est fixée, K^0 est fixée ; le signe de $\mathcal{A}$ et donc le sens d'évolution du système se déterminent facilement connaissant la valeur de Q par rapport à celle de K^0 (*doc.* 5).



Doc. 5. *Évolution du système après une perturbation* isotherme *suivant la valeur de Q.*

Si, après perturbation isotherme d'un paramètre intensif :
- $\boldsymbol{Q = K^0}$, $\boldsymbol{\mathcal{A} = 0}$ **: le système reste en équilibre ;**
- $\boldsymbol{Q < K^0}$, $\boldsymbol{\mathcal{A} > 0}$ **: l'évolution *spontanée* du système est telle que** $\boldsymbol{\mathcal{A}.\mathrm{d}\xi > 0}$**, soit** $\boldsymbol{\mathrm{d}\xi > 0}$**, donc l'équilibre est déplacé dans le sens direct ou sens 1 ;**
- $\boldsymbol{Q > K^0}$, $\boldsymbol{\mathcal{A} < 0}$ **: l'évolution *spontanée* du système est telle que** $\boldsymbol{\mathcal{A}.\mathrm{d}\xi > 0}$**, soit** $\boldsymbol{\mathrm{d}\xi < 0}$**, donc l'équilibre est déplacé dans le sens inverse ou sens 2**(*)**.**

(*) Les relations **(4.2)** et **(4.8)** permettent de justifier la règle énoncée en première année (*cf. H Prépa Chimie, 1re année, MPSI-PTSI, chap.* 4 § 2.2) :
« Q évolue vers K^0 »

En pratique, après une perturbation isotherme élémentaire du système initialement à l'équilibre, il suffit, pour situer Q par rapport à K^0, d'étudier le signe de $\mathrm{d}Q$ ou de $\frac{\mathrm{d}Q}{Q}$ (Q étant toujours positif). Le sens d'évolution de l'équilibre s'en déduit alors car, à température constante :

$$\boldsymbol{\mathrm{d}\mathcal{A} = -RT\,.\,\frac{\mathrm{d}Q}{Q}} \quad \textbf{(4.9)}$$

2.4. Influence de la pression : loi de Le Chatelier

Considérons, à la température T et sous une pression totale p, un système fermé siège d'un équilibre chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$ et comportant une phase gazeuse. Le quotient de réaction Q de cet équilibre peut s'écrire :

$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \prod_{k,c} (a_k)^{\nu_k} . \prod_{j,g} (a_j)^{\nu_j} \quad \textbf{(4.10)}$$

où $\prod_{k,c} (a_k)^{\nu_k}$ représente le quotient de réaction relatif aux espèces condensées et $\prod_{j,g} (a_j)^{\nu_j}$, celui relatif aux espèces gazeuses.

En supposant les gaz parfaits, l'activité du gaz B_j s'écrit $a_j = x_j . \frac{p}{p^0}$, et l'expression **(4.10)** devient :

$$Q = \prod_{k,c} (a_k)^{\nu_k} . \prod_{j,g} (x_j)^{\nu_j} . \left(\frac{p}{p^0}\right)^{\sum_i \nu_{i\,(g)}} \quad \textbf{(4.11)}$$

Pour connaître le sens d'évolution de l'équilibre lors d'une variation de pression isotherme, il suffit de calculer la différentielle logarithmique de l'expression (4.11). En négligeant l'influence de la pression sur les activités des phases condensées et compte tenu du fait que seule la pression varie, il vient :

$$\frac{dQ}{Q} = \sum_i \nu_i(g) \cdot \frac{dp}{p} \qquad (4.12)$$

Lors d'une augmentation de pression, $dp > 0$; il en résulte que :

• Si $\sum_i \nu_i(g) > 0$, dQ est positif. Ceci entraîne $Q > K^0$: l'évolution du système vers un nouvel état d'équilibre se fait par réaction dans le sens **2** ; on dit que l'équilibre est déplacé dans le sens inverse ou sens **2**.

• Si $\sum_i \nu_i(g) < 0$, dQ est négatif. Par conséquent $Q < K^0$ et l'équilibre est déplacé dans le sens direct ou sens **1**.

• Si $\sum_i \nu_i(g) = 0$, dQ est nul, de sorte que $Q = K^0$. Le système n'est pas perturbé par une variation de pression : la pression n'est alors pas facteur d'équilibre (*cf.* § 1.1.).

Dans le cas général, l'évolution du système est décrite par la **loi de Le Chatelier**(*) (*doc.* 6) :

Toute augmentation de pression isotherme fait évoluer le système dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse.

(*) Cette loi est un exemple de loi de modération : après modification d'un paramètre, le système évolue de telle sorte que la variation de ce paramètre soit la plus faible (la plus modérée) possible. Nous verrons, aux *paragraphes* 2.5. et 2.6., d'autres exemples d'application de cette loi de modération.

$\sum_i \nu_i(g) > 0$; $dp > 0$

← sens 2 —

Doc. 6. *Influence d'une augmentation isotherme de la pression sur un équilibre chimique ; une diminution de la pression produit bien sûr l'effet inverse.*

Application 2

Influence de la pression sur la synthèse de trioxyde de soufre SO_3

Pour l'équilibre de synthèse du trioxyde de soufre selon

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\,SO_3(g)$$

le taux de conversion de SO_2*, lorsque les réactifs sont pris en proportions stœchiométriques, vaut* $\rho = 0{,}80$ *sous une pression totale de* 1,0 bar *à* 550 °C.

1) *Préciser l'effet d'une augmentation isotherme de pression sur la synthèse du trioxyde de soufre.*

2) *Vérifier le résultat en déterminant le taux de conversion de* SO_2 *à* 550 °C, *sous une pression de* 4,0 bar.

1) Pour cet équilibre, $\sum_i \nu_i(g) = 2 - 1 - 2 = -1$ une augmentation de pression favorise la synthèse du trioxyde de soufre (déplacement de l'équilibre dans le sens **1**). (voir le tableau d'avancement)

2) En remarquant que la quantité de matière gazeuse du système à l'équilibre est $n_{tot} = n_0(3 - \rho)$, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^0 = \frac{p(SO_3)^2 \cdot p^0}{p(SO_2)^2 \cdot p(O_2)} = \frac{\rho^2 \cdot (3-\rho) \cdot p^0}{(1-\rho)^3 \cdot p}$$

La température étant maintenue constante, K^0 reste constante.

En notant alors ρ_1 le taux de conversion de SO_2 sous 1,0 bar et ρ_4 celui sous 4,0 bar, il vient :

$$\frac{\rho_4^2 \times (3-\rho_4)}{(1-\rho_4)^3 \times 4} = \frac{\rho_1^2 \times (3-\rho_1)}{(1-\rho_1)^3 \times 1}$$

soit : $\boldsymbol{\rho_4 = 0{,}87}$

Le taux de conversion de SO_2 a augmenté, ce qui traduit bien une évolution dans le sens **1** de l'équilibre.

équation	$2\,SO_2(g)$ +	$O_2(g)$	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\,SO_3(g)$
quantités initiales (mol)	$2\,n_0$	n_0	–
quantités à l'équilibre (mol)	$2\,n_0(1-\rho)$	$n_0(1-\rho)$	$2\,n_0 \cdot \rho$

▶ *Pour s'entraîner : ex. 3.*

2.5. Influence de l'introduction d'un constituant inerte(*)

Un constituant inerte est un constituant qui n'intervient pas dans l'équation de la réaction considérée.

Pour la synthèse du trioxyde de soufre (voir *Application* 2), si le dioxygène est apporté par de l'air, le diazote qui accompagne le dioxygène constitue un gaz inerte(**) pour cette réaction.

(*) Comme le programme nous y invite, l'influence de l'introduction d'un constituant inerte ou actif ne sera pas étudiée de façon systématique mais à l'aide d'exemples significatifs.

(**) Un constituant inerte est aussi appelé un constituant inactif.

2.5.1. Ajout, à température et volume constants, d'un gaz inerte dans un système gazeux parfait

Soit l'équilibre d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse selon :

$$C_6H_6(g) + 3H_2(g) = C_6H_{12}(g)$$

Pour cet équilibre le quotient de réaction s'écrit (*cf.* **3.30**) :

$$Q = \frac{p(C_6H_{12}) \cdot p^{0^3}}{p(C_6H_6) \cdot p(H_2)^3}$$

Soit avec $p_i = n_i \cdot \frac{RT}{V}$: $\quad Q = \frac{n(C_6H_{12})}{n(C_6H_6) \cdot n(H_2)^3} \cdot \left(\frac{p^0 \cdot V}{R \cdot T}\right)^3$

Ajouter un gaz inerte revient à faire varier la quantité totale de matière gazeuse n ; or, à volume et température constants, Q est indépendant de n. Lors de l'ajout de gaz inactif, Q et par suite l'affinité chimique $\mathcal{A}$ restent constants : le système n'est pas perturbé. Ce résultat est général :

L'ajout, à température et volume constants, d'un gaz inerte à un système gazeux parfait en équilibre ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

2.5.2. Ajout, à température et pression constantes, d'un gaz inerte dans un système gazeux parfait

Pour un équilibre ne faisant intervenir que des gaz assimilables à des gaz parfaits, le quotient de réaction peut s'écrire (*cf.* **3.29**) :

$$Q = \prod_{i,g} (a_i)^{\nu_i} = \prod_i (n_i)^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{n \cdot p^0}\right)^{\sum_i \nu_i(g)}$$

Dans cette expression de Q, lors de l'introduction d'un gaz inerte, instantanément seul n varie. Le sens d'évolution de Q ne dépend alors que de $\sum_i \nu_i$ (g) comme nous allons l'étudier sur trois exemples :

- **Conversion du méthane** selon :

$$CH_4(g) + H_2O(g) = 3\,H_2(g) + CO(g) \qquad \sum_i \nu_i\,(g) = 2\ (> 0)$$

$$Q = \frac{n(H_2)^3 \cdot n(CO)}{n(CH_4) \cdot n(H_2O)} \cdot \frac{p^2}{n^2 \cdot p^{0^2}}$$

Lors de l'introduction d'un gaz inerte n croît, Q diminue alors et devient inférieur à K^0 ; l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens direct ou sens 1**.

- **Synthèse de l'eau** selon :

$$2\,H_2(g) + O_2(g) = 2\,H_2O(g) \qquad \sum_i \nu_i\,(g) = -1\ (< 0)$$

$$Q = \frac{n(H_2O)^2}{n(H_2)^2 \cdot n(CO_2)} \cdot \frac{p^0 \cdot n}{p}$$

Lors de l'introduction d'un gaz inerte n croît, Q augmente alors et devient supérieur à K^0 ; l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens inverse ou sens 2**.

■ **Chloration du méthane** selon :

$$CH_4(g) + Cl_2(g) = CH_3Cl(g) + HCl(g) \qquad \sum_i \nu_i\,(g) = 0$$

$$Q = \frac{n(CH_3Cl) \cdot n(HCl)}{n(CH_4) \cdot n(Cl_2)}$$

Q est ici indépendant de n, l'introduction d'un gaz inerte est sans effet : **l'équilibre n'évolue pas**.

2.5.3. Cas d'autres systèmes

■ Les résultats établis ci-dessus s'appliquent lors de l'ajout, à température et pression ou volume constants, d'un gaz inerte dans le cas d'un système polyphasé comportant une phase gazeuse.

■ L'ajout à température constante, d'un solide ou d'un liquide pur inerte en petite quantité, c'est-à-dire ne provoquant ni variation de pression ni variation de volume du système, est sans effet sur l'équilibre considéré.

2.6. Influence de l'introduction d'un constituant actif

Un constituant actif est un constituant qui intervient, comme réactif ou comme produit, dans l'équation de la réaction considérée.

L'influence de l'ajout d'un constituant actif dépend de la nature (solide, liquide, gaz) de ce constituant et, lorsque celui-ci est gazeux, des conditions de cet ajout :

– à volume et température constants ;

– à pression et température constantes.

Analysons quelques exemples.

2.6.1. Ajout d'un constituant actif solide ou liquide pur

Un constituant solide ou liquide pur a une activité égale à un, quelle qu'en soit la quantité considérée. Le quotient de réaction Q et l'affinité chimique $\mathcal{A}$ du système ne sont donc pas modifiés par l'ajout d'un tel constituant : si le système est en équilibre, il le reste.

L'ajout, à température et pression ou volume constants, d'un constituant actif solide ou liquide à un système en équilibre n'a aucun effet sur l'état d'équilibre.

2.6.2. Ajout, à température et volume constants, d'un gaz actif dans un système gazeux parfait

Soit l'équilibre de Deacon selon :

$$O_2(g) + 4\,HCl(g) = 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

À température et volume constants, il est conseillé d'utiliser la relation **(3.30)** pour exprimer le quotient de réaction Q(*) :

$$Q = \frac{n(Cl_2)^2 \cdot n(H_2O)^2}{n(O_2) \cdot n(HCl)^4} \cdot \frac{V \cdot p^0}{RT}$$

En effet lors de l'introduction de l'un des constituants actifs du système, instantanément, seule sa quantité de matière varie alors dans l'expression de Q.

(*) Pour établir cette expression, écrire Q en utilisant l'activité d'un gaz supposé parfait : $a_i = \frac{p_i}{p^0}$ puis utiliser la relation :

$$p_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

et effectuer les simplifications nécessaires.

• L'ajout d'un **réactif**, O_2(g) ou HCl(g), dans le système provoque une diminution de Q qui devient ainsi inférieur à K^0 ; l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens direct ou sens 1**, sens de la consommation du réactif introduit.

• L'ajout d'un **produit**, Cl_2(g) ou H_2O(g), dans le système provoque une augmentation de Q qui devient ainsi supérieur à K^0 ; l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens inverse ou sens 2**, sens de la consommation du produit introduit.

Les résultats observés sur cet exemple sont généraux :

À température et volume constants, l'ajout d'un gaz actif à un système gazeux parfait en équilibre provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens où l'espèce introduite est consommée.

2.6.3. Ajout, à température et pression constantes, d'un gaz actif dans un système gazeux parfait

Soit l'équilibre de synthèse du méthanol

$$2\,H_2(g) + CO(g) \;=\; CH_3OH(g)$$

À température et pression constantes il est conseillé d'utiliser la relation **(3.29)** pour exprimer le quotient de réaction Q (*) :

$$Q = \frac{n(CH_3OH)}{n(H_2)^2 \cdot n(CO)} \cdot \frac{p^{0\,2} \cdot n^2}{p^2}$$

En effet lors de l'introduction de l'un des constituants actifs du système, instantanément, seule sa quantité de matière et la quantité de matière gazeuse totale varient alors dans l'expression de Q.

Étudions l'influence de l'introduction de l'un des réactifs ou du produit sur le sens d'évolution de l'équilibre.

■ L'ajout du méthanol produit instantanément l'augmentation de $n(CH_3OH)$ et de n, grandeurs toutes deux présentes au numérateur de Q qui croît donc lors de cet ajout. Q devient ainsi supérieur à K^0 : l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens inverse ou sens 2**, sens de la consommation du méthanol introduit.

■ L'ajout de l'un des réactifs, H_2(g) ou CO(g), produit instantanément l'augmentation de $n(H_2)$ ou $n(CO)$, présents au dénominateur de Q, mais aussi celle de n présent au numérateur de Q. Aucune conclusion générale n'est alors possible dans ce cas.
La résolution de ce problème nécessite le calcul de dQ ou plus facilement de $\frac{dQ}{Q}$ en remarquant que seuls $n(H_2)$ ou $n(CO)$ et n varient.

• **Ajout de dihydrogène H_2(g) :**

$$\frac{dQ}{Q} = 2\,\frac{dn}{n} - \frac{2\,dn(H_2)}{n(H_2)}$$

En remarquant que $dn = dn(H_2)$ (**) cette expression se réécrit :

$$\frac{dQ}{Q} = 2\,dn(H_2) \cdot \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n(H_2)}\right)$$

Comme nécessairement $n(H_2)$ est inférieur à n, la quantité $\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n(H_2)}\right)$ est négative, aussi $\frac{dQ}{Q}$ et donc dQ sont négatifs.

Lors de l'ajout de dihydrogène, Q devient inférieur à K ; l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens direct ou sens 1**, sens de la consommation du dihydrogène introduit.

(*) Pour établir cette expression, écrire Q en utilisant l'activité d'un gaz supposé parfait : $a_i = \frac{p_i}{p^0}$ puis utiliser la relation :

$$p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{n} \cdot p$$

et effectuer les simplifications nécessaires.

(**) Généralement lors de l'ajout de B_i, $dn = dn_i$. Cependant s'il s'agit d'un ajout de dioxygène réalisé par un ajout d'air ($1O_2 + 4N_2$) alors :

$$dn = 5 \cdot dn(O_2)$$

• Ajout de monoxyde de carbone CO(g) :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{2dn}{n} - \frac{dn(CO)}{n(CO)}$$

En remarquant que dn = dn(CO) cette expression se réécrit :

$$\frac{dQ}{Q} = dn(CO) \cdot \left(\frac{2}{n} - \frac{1}{n(CO)}\right) = \frac{dn(CO)}{n} \cdot \left(2 - \frac{1}{x(CO)}\right)$$

avec : $x(CO) = \frac{n(CO)}{n}$

– Si x(CO) < $\frac{1}{2}$, alors $\frac{dQ}{Q}$ et dQ sont négatifs, Q devient inférieur à K^0 ; l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens direct ou sens 1**, sens de la consommation du monoxyde de carbone introduit.

– Si x(CO) > $\frac{1}{2}$, alors $\frac{dQ}{Q}$ et dQ sont positifs, Q devient supérieur à K^0 ; l'équilibre évolue alors spontanément dans le **sens inverse ou sens 2**, sens de la formation du monoxyde de carbone introduit.

– Si x(CO) = $\frac{1}{2}$, alors $\frac{dQ}{Q} = 0$: le système semble ne pas être perturbé par un ajout infinitésimal de monoxyde de carbone. En réalité la perturbation est alors du second ordre et l'évolution du système est la même que celle obtenue pour x(CO) > $\frac{1}{2}$.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 4, 5 et 6.***

3 Étude de quelques systèmes

Terminons l'étude des équilibres chimiques par la résolution de quelques exercices classiques illustrant les notions étudiées dans ce chapitre.

3.1. Établissement et rupture d'un équilibre

À 1 073 K, *l'équilibre de synthèse du carbonate de calcium selon :*

$$CaO(s) + CO_2(g) \;=\; CaCO_3(s) \qquad \textbf{(1)}$$

a pour constante $K^0(1\,073\text{ K}) = 2{,}50$.

À 1 073 K, *on enferme, dans un récipient de volume constant* $V = 10{,}0$ L , *une quantité* $n_0 = 0{,}20$ mol *d'oxyde de calcium et on introduit progressivement une quantité n de dioxyde de carbone. Tracer le graphe* $p(CO_2) = f(n)$.

■ La variance de ce système a été déterminée au *paragraphe* 1.3.2.
Nous avons trouvé $v = 1$; en fixant un paramètre, ici la température $T = 1\,073$ K, l'état d'équilibre est entièrement déterminé et tous les autres paramètres intensifs peuvent être calculés, en particulier $p(CO_2)_{éq}$:

$$p(CO_2)_{éq} = \frac{p^0}{K^0} = 0{,}40 \text{ bar}$$

■ Initialement, $p(CO_2) = 0$, le système est hors d'équilibre.
L'affinité chimique du système pour la réaction **(1)**, égale à (*cf.* **4.8**) :

$$\mathcal{A} = RT \cdot \ln\frac{K^0}{Q} = RT \cdot \ln\frac{p(CO_2)}{p(CO_2)_{éq}}$$

est alors négative et le système tendrait à évoluer dans le sens de la dissociation du carbonate de calcium. En l'absence de $CaCO_3$, aucune réaction ne peut se produire et le dioxyde de carbone introduit s'accumule, sa pression croît.

■ **Dès que** $\mathcal{A} = 0$, c'est-à-dire $p(CO_2) = p(CO_2)_{éq}$, **il y a équilibre** et apparition de $CaCO_3$, soit pour $n(CO_2) = n_1$, tel que :

$$n_1 = \frac{p(CO_2)_{éq} \cdot V}{RT} = \frac{0{,}40 \cdot 10^5 \times 10{,}0 \cdot 10^{-3}}{8{,}31 \times 1\,073} = 0{,}045 \text{ mol}$$

Il y aura équilibre, et $p(CO_2)$ restera constante tant qu'il restera de l'oxyde de calcium ; **la rupture d'équilibre** interviendra pour $n(CO_2) = n_2$, tel que :

$$n_2 = n_1 + n_0 = 0{,}245 \text{ mol}$$

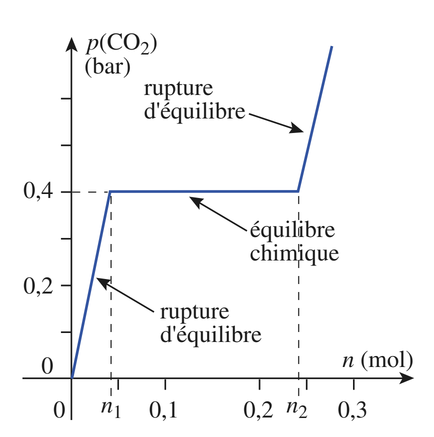
■ Il est alors possible d'établir les diverses équations $p(CO_2) = f(n)$ et le graphe correspondant (*doc.* 7) :

• pour $0 \leqslant n \leqslant n_1$, $p(CO_2) = n \cdot \frac{RT}{V} = 8{,}92\, n$ bar ;

• pour $n_1 \leqslant n \leqslant n_2$, $p(CO_2) = p(CO_2)_{éq} = 0{,}40$ bar ;

• pour $n \geqslant n_2$, $p(CO_2) = (n - n_0) \cdot \frac{RT}{V} = 8{,}92\,(n - n_0)$ bar .

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 8.***



Doc. 7. *Évolution de la pression de* CO_2.

3.2. Équilibres successifs

La réduction de la magnétite Fe_3O_4 *par le dihydrogène s'effectue en deux étapes :*

(1) $Fe_3O_4(s) + H_2(g) = 3\,FeO(s) + H_2O(g)$ $\quad K_1^0\,(950\text{ K}) = 1{,}00$

(2) $FeO(s) + H_2(g) = Fe(s) + H_2O(g)$ $\quad K_2^0\,(950\text{ K}) = 0{,}50$

À 950 K, *on enferme, dans un récipient de volume constant, une quantité* $n_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol *de magnétite et on ajoute progressivement une quantité n de dihydrogène.*

Tracer le graphe $y = \frac{p(H_2)}{p} = f(n)$.

■ Les expressions des deux constantes sont identiques :

$$K_1^0 = \frac{p(H_2O)}{p(H_2)} \quad \text{et} \quad K_2^0 = \frac{p(H_2O)}{p(H_2)}$$

Comme, numériquement, $K_1^0 \neq K_2^0$, les deux équilibres ne peuvent être simultanés, ils sont donc nécessairement **successifs**. Ce résultat est général :

Deux équilibres dont les constantes ont la même expression, mais des valeurs numériques différentes, sont *successifs*.

■ L'équilibre (**1**) qui met en jeu le mélange initial, $Fe_3O_4 + H_2$, s'établira le premier. L'affinité chimique du système pour cette réaction vaut (*cf.* **4.8**) :

$$\mathcal{A}_1 = RT \cdot \ln \frac{K_1^0}{Q} = RT \cdot \ln \frac{K_1^0}{\dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)}}$$

À l'introduction du dihydrogène, $\mathcal{A}_1$ est positif ; l'équilibre s'établit immédiatement et tant qu'il reste de la magnétite :

$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{p(H_2)}{p(H_2) + p(H_2O)} = \frac{1}{1 + \dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)}}$$

soit : $$y = \frac{1}{1 + K_1^0} = 0{,}50$$

L'introduction de dihydrogène, à volume et température constants, déplace l'équilibre **(1)** dans le sens direct ou sens 1, sens de la consommation de H_2 ; d'où le bilan :

équation	$Fe_3O_4(s)$ +	$H_2(g)$ =	$3\,FeO(s)$ +	$H_2O(g)$
quantités apportées (mol)	$1{,}0 \, . \, 10^{-2}$	n_1	0	0
quantités en fin d'équilibre (mol)	0	$n_1 - 1{,}0 \, . \, 10^{-2}$	$3{,}0 \, . \, 10^{-2}$	$1{,}0 \, . \, 10^{-2}$

En fin d'équilibre : $K_1^0 = \dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)} = \dfrac{n(H_2O)}{n(H_2)} = \dfrac{1{,}0 \, . \, 10^{-2}}{n_1 - 1{,}0 \, . \, 10^{-2}} = 1{,}00$

d'où : $n_1 = 2{,}0 \, . \, 10^{-2}$ mol et $n(H_2)_1 = n(H_2O)_1 = n_0 = 1{,}0 \, . \, 10^{-2}$ mol

L'équilibre **(1)** impose $\boldsymbol{y = 0{,}5}$ pour $\boldsymbol{0 \leqslant n \leqslant 2{,}0 \, . \, 10^{-2}}$ **mol** (*doc.* 8).

■ Lorsque se termine la première réaction, l'affinité chimique du système pour la réaction **(2)** vaut :

$$\mathcal{A}_2 = RT \, . \ln \frac{K_2^0}{Q} = RT \, . \ln \frac{K_2^0}{\dfrac{p(H_2O)_1}{p(H_2)_1}} = RT \, . \ln(0{,}5) = -RT \, . \ln(2)$$

$\mathcal{A}_2$ est négative ; la réaction **(2)** n'a donc pas lieu dès que cesse la première réaction. Elle ne peut avoir lieu que si $\mathcal{A}_2$ devient positive ou nulle ($\mathcal{A}_2 \geqslant 0$), soit lorsque :

$$\frac{p(H_2O)_2}{p(H_2)_2} = \frac{n(H_2O)_2}{n(H_2)_2} = K_2^0 = 0{,}50$$

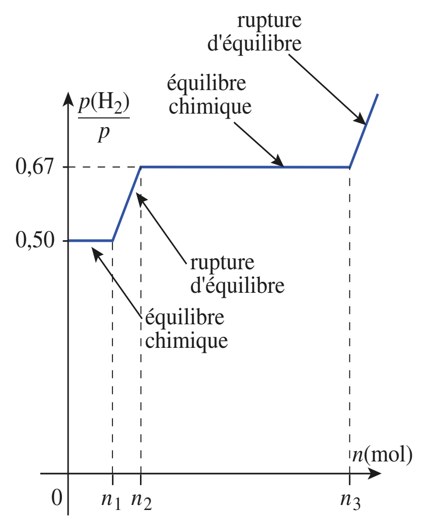
Comme $n(H_2O)_2 = n(H_2O)_1 = 1{,}0 \, . \, 10^{-2}$ mol, la réduction démarre pour $n(H_2)_2 = 2{,}0 \, . \, 10^{-2}$ mol, c'est-à-dire pour $n_2 = n_0 + n(H_2)_2 = 3{,}0 \, . \, 10^{-2}$ mol.

Pour $\boldsymbol{2{,}0 \, . \, 10^{-2} \leqslant n \leqslant 3{,}0 \, . \, 10^{-2}}$, il n'y a pas de réaction, mais simplement augmentation de $n(H_2)$; d'où :

$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{n(H_2)}{n(H_2) + n(H_2O)}$$

avec : $n(H_2O) = n(H_2O)_1 = 1{,}0 \, . \, 10^{-2}$ et $n(H_2) = n - 1{,}0 \, . \, 10^{-2}$

d'où (*doc.* 8) : $\boldsymbol{y = 1 - \dfrac{1{,}0 \, . \, 10^{-2}}{n}}$



Doc. 8. *Évolution de* $\dfrac{p(H_2)}{p} = f(n)$ *lors de la réduction des oxydes de fer par introduction progressive de dihydrogène.*

■ L'introduction de dihydrogène, à volume et température constants, pour $n > n_2$, déplace l'équilibre **(2)** vers la droite, dans le sens de la consommation de H_2, tant qu'il reste de l'oxyde de fer (II) FeO :

équation	$FeO(s)$ +	$H_2(g)$ =	$Fe(s)$ +	$H_2O(g)$
quantités apportées (mol)	$3{,}0 \, . \, 10^{-2}$	$n_3 - 1{,}0 \, . \, 10^{-2}$	0	$1{,}0 \, . \, 10^{-2}$
quantités en fin d'équilibre (mol)	0	$n_3 - 4{,}0 \, . \, 10^{-2}$	$3{,}0 \, . \, 10^{-2}$	$4{,}0 \, . \, 10^{-2}$

En fin d'équilibre : $K_2^0 = \dfrac{p(H_2O)_3}{p(H_2)_3} = \dfrac{n(H_2O)_3}{n(H_2)_3} = \dfrac{4{,}0 \, . \, 10^{-2}}{n_3 - 4{,}0 \, . \, 10^{-2}} = 0{,}50$

d'où : $n_3 = 12 \, . \, 10^{-2}$ mol et $n(H_2)_3 = 8{,}0 \, . \, 10^{-2}$ mol

• **Pour $3{,}0.10^{-2} \leqslant n \leqslant 12.10^{-2}$**, l'équilibre (**2**) est réalisé :

$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{p(H_2)}{p(H_2) + p(H_2O)} = \frac{1}{1 + \dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)}}$$

soit :
$$y = \frac{1}{1 + K_2^0} = 2/3$$

• **Pour $n \geqslant 12.10^{-2}$**, il n'y a plus de réaction possible et il y a accumulation de H_2, alors :

$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{n(H_2)}{n(H_2) + n(H_2O)}$$

avec : $n(H_2O)_4 = n(H_2O)_3 = 4{,}0.10^{-2}$ et $n(H_2)_4 = n - 4{,}0.10^{-2}$

d'où :
$$\mathbf{y = 1 - \frac{4{,}0\,.\,10^{-2}}{n}}$$

Le *document* 8 résume les résultats obtenus.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 9.***

3.3. Équilibres simultanés

Soit les deux équilibres d'équations :

(1) $3\,MnSO_4(s) = Mn_3O_4(s) + 2\,SO_3(g) + SO_2(g)$ $K_1^0 = 3{,}5.10^{-3}$

(2) $2\,SO_3(g) = 2\,SO_2(g) + O_2(g)$ $K_2^0 = 27{,}0$

À 1 300 K, *on enferme, dans un réacteur initialement vide de volume* $V = 10{,}0$ L, 0,10 mol *de sulfate de manganèse* $MnSO_4$. *Déterminer les pressions partielles, la pression totale et la composition du système à l'équilibre.*

■ L'affinité chimique du système pour la réaction (**1**) s'écrit :

$$\mathcal{A}_1 = RT.\ln\frac{K_1^0}{Q} = RT.\ln\frac{K_1^0 \,.\, p^{0^3}}{p(SO_3)^2 \,.\, p(SO_2)}$$

avec :
$$K_1^0 = \frac{p(SO_3)^2_{éq} \,.\, p(SO_2)_{éq}}{p^{0^3}} \qquad \textbf{(4.13)}$$

Dès le départ, $\mathcal{A}_1$ est positive, la réaction (**1**) se produit et l'équilibre (**1**) peut s'établir si le sulfate de manganèse est en excès.

■ L'affinité chimique du système pour la réaction (**2**) s'écrit :

$$\mathcal{A}_2 = RT.\ln\frac{K_2^0}{Q} = RT.\ln\frac{K_2^0 \,.\, p(SO_3)^2 \,.\, p^0}{p(SO_2)^2 \,.\, p(O_2)}$$

avec :
$$K_2^0 = \frac{p(SO_2)^2_{éq} \,.\, p(O_2)_{éq}}{p(SO_3)^2_{éq} \,.\, p^0} \qquad \textbf{(4.14)}$$

Dès qu'une trace de trioxyde de soufre SO_3 est apparue, $\mathcal{A}_2$ est positive ; l'équilibre (**2**) peut également s'établir dès le départ. Les équilibres (**1**) et (**2**) sont donc simultanés.

■ Soit ξ_1 et ξ_2, les avancements à l'équilibre des deux réactions ; exprimons les quantités de chacun des constituants du système à l'équilibre en observant que :

Lorsque deux équilibres sont simultanés, les paramètres intensifs du système (p, T, p_i, x_i, ...) leur sont communs.

$$\begin{array}{ccccccc} 3\,MnSO_4(s) & = & Mn_3O_4(s) & + & 2\,SO_3(g) & + & SO_2(g) \\ n_0 - 3\,\xi_1 & & \xi_1 & & 2\,\xi_1 - 2\,\xi_2 & & \xi_1 + 2\,\xi_2 \\ 2\,SO_3(g) & = & 2\,SO_2(g) & + & O_2(g) & & \\ 2\,\xi_1 - 2\,\xi_2 & & \xi_1 + 2\,\xi_2 & & \xi_2 & & \end{array}$$

La quantité totale de matière gazeuse est $n = 3\,\xi_1 + \xi_2$

Les pressions partielles s'expriment en fonction de ξ_1, ξ_2 et p :

$$p(SO_3)_{éq} = \frac{2(\xi_1 - \xi_2)}{3\,\xi_1 + \xi_2}\,p \quad ; \quad p(SO_2)_{éq} = \frac{\xi_1 + 2\,\xi_2}{3\,\xi_1 + \xi_2}\,p \quad ; \quad p(O_2)_{éq} = \frac{\xi_2}{3\,\xi_1 + \xi_2}\,p$$

En étudiant les numérateurs de ces trois expressions, il vient :

$$2\,(\xi_1 - \xi_2) = 2\,(\xi_1 + 2\,\xi_2) - 6\,\xi_2$$

soit : $$p(SO_3)_{éq} = 2\,p(SO_2)_{éq} - 6\,p(O_2)_{éq} \qquad \textbf{(4.15)}$$

Il existe donc une relation particulière à l'équilibre entre les constituants de la phase gazeuse.

La température étant fixée, K_1^0 et K_2^0 sont connues. Les pressions partielles $p(SO_2)$, $p(O_2)$ et $p(SO_3)$ constituent trois inconnues de ce système. Reliées par les trois équations **(4.13)**, **(4.14)** et **(4.15)** indépendantes, il est possible de les déterminer(*) :

(*) Il serait facile de vérifier que le système étudié est monovariant :

$$v = 1$$

$$K_1^0 . K_2^0 = \frac{p(SO_2)^3_{éq} \cdot p(O_2)_{éq}}{p^{0^4}} \qquad \textbf{(4.16)}$$

et : $$K_1^0 = \frac{p(SO_2)^2_{éq} \cdot p(SO_2)_{éq}}{p^{0^3}} = \left(2\,p(SO_2)_{éq} - 6\,p(O_2)_{éq}\right)^2 \cdot \frac{p(SO_2)_{éq}}{p^{0^3}} \qquad \textbf{(4.17)}$$

La résolution du système des équations **(4.16)** et **(4.17)** conduit à :

$$p(SO_2)_{éq} = 0{,}738 \text{ bar} \quad ; \quad p(O_2)_{éq} = 0{,}235 \text{ bar} \quad ; \quad p(SO_3)_{éq} = 0{,}069 \text{ bar}$$

■ La pression totale, la quantité de matière gazeuse totale et les avancements ξ_1 et ξ_2 s'en déduisent :

$$p = p(SO_3)_{éq} + p(SO_2)_{éq} + p(O_2)_{éq} = 1{,}042 \text{ bar}$$

$$n = \frac{p \cdot V}{RT} = 9{,}64 . 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\xi_2 = n . \frac{p(O_2)_{éq}}{p} = 2{,}17 . 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi_1 = \frac{n - \xi_2}{3} = 2{,}49 . 10^{-2} \text{ mol}$$

La composition du mélange à l'équilibre est donc :

espèces	$MnSO_4$	Mn_3O_4	SO_3	SO_2	O_2
quantités	$n_0 - 3\,\xi_1$	ξ_1	$2\,(\xi_1 - \xi_2)$	$\xi_1 + 2\,\xi_2$	ξ_2
n_i(mmol)	25,3	24,9	6,4	68,3	21,7

Le sulfate de manganèse a bien été introduit en excès.

▶ *Pour s'entraîner : ex. 9 et 10.*

CQFR

VARIANCE

Tout paramètre intensif d'un système physico-chimique en équilibre, dont la variation entraîne une modification de l'état d'équilibre du système, est un facteur d'équilibre.

La variance v d'un système en équilibre chimique est le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour définir un état d'équilibre du système. Elle se détermine par analyse systématique du système. Soit un système décrit par $\mathcal{P}$ paramètres intensifs *a priori* non indépendants (p, T, x_i, p_i) et soit $\mathcal{R}$ le nombre de relations indépendantes liant ces différents paramètres ; la variance de ce système est $v = \mathcal{P} - \mathcal{R}$.

DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE

En notant Q le quotient de réaction, avec $Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$, l'affinité chimique d'un système pour une réaction s'écrit :

$$\mathcal{A} = RT.\ln\frac{K^0}{Q}$$

relation qui permet d'étudier l'influence de perturbations isothermes du système. Si, après perturbation isotherme d'un paramètre intensif :

- $Q = K^0$, $\mathcal{A} = 0$: le système reste en équilibre ;
- $Q < K^0$, $\mathcal{A} > 0$: évolution *spontanée* de la réaction dans le sens direct (sens 1) ;
- $Q > K^0$, $\mathcal{A} < 0$: évolution *spontanée* de la réaction dans le sens inverse (sens 2).

Influence de la température sur un équilibre

Toute élévation de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

Influence de la pression sur un équilibre

Toute augmentation isotherme de pression fait évoluer le système dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse.

Influence de l'ajout d'un constituant inactif sur un équilibre

L'ajout d'un gaz inactif à un système en équilibre comportant une phase gazeuse :

- à température et volume constants, ne provoque aucun déplacement d'équilibre ;
- à pression et température constantes, provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière gazeuse.

Influence de l'ajout d'un constituant actif sur un équilibre

L'ajout d'un gaz actif à un système en équilibre comportant une phase gazeuse :

- à température et volume constants, provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens où le réactif introduit est consommé ;
- à température et pression constantes, provoque une évolution du système qui dépend de la stœchiométrie de la réaction et de la nature (réactif ou produit) du constituant ajouté et de l'état du système avant la perturbation ; il est nécessaire, à chaque fois, d'étudier le signe de $d\mathcal{A}$ ou de dQ.

Équilibres chimiques successifs ou simultanés

Deux équilibres chimiques dont les constantes ont la même expression, mais des valeurs numériques différentes, sont *successifs*.

Lorsque deux équilibres chimiques sont *simultanés*, les paramètres intensifs du système (p, T, p_i, x_i, ...) leur sont communs.

Exercices

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS



Variance d'un système

Déterminer la variance des systèmes sièges des équilibres suivants :

1) *Système* **1** : $CH_4(g) + O_2(g) = CO_2(g) + 2\,H_2(g)$

2) *Système* **2** : $C(s) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$

3) *Système* **3** : $C_6H_6(\ell) + 3\,Cl_2(g) = C_6H_6Cl_6(s)$

Étudier, pour chaque système, les trois cas : **a)**, **b)** et **c)** suivants et interpréter les valeurs trouvées, le réacteur contenant initialement :

a) tous les constituants en proportions quelconques ;

b) les réactifs seuls et en proportions quelconques ;

c) les réactifs seuls et en proportions stœchiométriques.

Aucune de ces réactions n'est athermique.



Facteurs d'équilibre

1) Rappeler à quelle condition :
a) la pression est facteur d'équilibre ;
b) la température est facteur d'équilibre.

2) Indiquer, pour les équilibres suivants, si la pression ou la température sont facteurs d'équilibre :

a) $H_2(g) + I_2(g) = 2\,HI(g)$ $\quad \Delta_r H^0 \neq 0$

b) $Cu_2O(s) = CuO(s) + Cu(s)$ $\quad \Delta_r H^0 \neq 0$

c) $\text{acide}(\ell) + \text{alcool}(\ell) = \text{ester}(\ell) + \text{eau}(\ell)$ $\quad \Delta_r H^0 = 0$
SOS

d) $3\,Fe_2O_3(s) + CO(g) = 2\,Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta_r H^0 \neq 0$

SOS : *Revoir l'encadré* (***) *en marge du* paragraphe 1.1.



Déplacement d'équilibres (I)

1) Peut-on déplacer les équilibres suivants sans qu'il y ait rupture d'équilibre (les proportions initiales des constituants sont quelconques) ? **SOS**

a) $C(s) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$

b) $ZnCO_3(s) = ZnO(s) + CO_2(g)$

c) $Br_2(\ell) + H_2(g) = 2\,HBr(g)$

2) En déduire l'effet, sur ces équilibres, d'une élévation isotherme de la pression.

SOS : *Déterminer la variance de chacun des équilibres considérés et revoir le* paragraphe 2.1.1. *si nécessaire.*



Dissociation de l'oxyde de mercure (II)

L'oxyde de mercure (II) HgO, se dissocie en mercure et dioxygène selon :

$$2\,HgO(s) = 2\,Hg(g) + O_2(g)$$

Une masse m d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume constant $V = 1{,}00$ L , porté ensuite à 500 °C.
À l'équilibre, la pression totale vaut $p = 3{,}90$ bar .

1) Déterminer la variance du système siège de l'équilibre.

2) Montrer que l'équilibre ne s'établit que si m est au moins égale à une valeur m_0 que l'on calculera. **SOS**

3) Un système contient $HgO(s)$, $Hg(g)$ et $O_2(g)$ en équilibre. Préciser l'évolution de ce système après introduction à l'équilibre, la température et le volume étant maintenus constants :
a) d'oxyde de mercure (II) ;
b) de dioxygène ;

SOS : *Chercher la quantité minimale d'oxyde de mercure* (II) *pour que la pression de dioxygène puisse être égale à* $p = 3{,}90$ bar.



Déplacement d'équilibres (II)

Les équilibres (***A***), (***B***), (***C***), (***D***) et (***E***) suivants sont réalisés en introduisant, dans chaque réacteur, uniquement les réactifs en proportions stœchiométriques :

(***A***) $CO(g) + 2\,H_2(g) = CH_3OH(\ell)$ $\quad \Delta_r H^0 < 0$

(***B***) $2\,CO_2(g) = O_2(g) + 2\,CO(g)$ $\quad \Delta_r H^0 > 0$

(***C***) $Fe_3O_4(s) + H_2(g) = 3\,FeO(s) + H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^0 > 0$

(***D***) $2\,CaC_2(s) + 3\,O_2(g) = 2\,CaO(s) + 4\,CO(g)$ $\quad \Delta_r H^0 < 0$

(***E***) $2\,N_2O_5(s) = 4\,NO_2(g) + O_2(g)$ $\quad \Delta_r H^0 > 0$

1) Calculer la variance de chaque système à l'équilibre.

2) Déterminer l'effet, sur ces équilibres :
a) d'une élévation isobare de la température ;
b) d'une augmentation isotherme de la pression ;
c) de l'introduction d'un constituant inerte gazeux :
α) à température et volume constants ;
β) à température et pression constantes. **SOS**

SOS : *Écrire l'expression de* Q *pour chaque équilibre et conclure.*



Déplacement d'équilibres (III)

Dans les trois systèmes, l'état d'équilibre est obtenu, dans chaque réacteur, en introduisant uniquement les réactifs en proportions quelconques :

Système **1** : $CH_4(g) + O_2(g) = CO_2(g) + 2\,H_2(g)$

Système **2** : $CO_2(g) + 3\,H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g)$

Système **3** : $CH_4(g) + CO_2(g) = 2\,CO(g) + 2\,H_2(g)$

1) Calculer la variance de chaque système à l'équilibre.

2) Déterminer l'effet, sur ces équilibres :

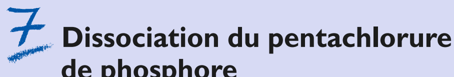
a) d'une augmentation isotherme de la pression ;

b) de l'introduction, à température et pression constantes, d'un constituant inerte gazeux ;

c) de l'introduction, dans chacun des systèmes, soit de dihydrogène, soit de dioxyde de carbone : **SOS**
α) à température et volume constants ;
β) à température et pression constantes.

SOS : 2) c) α) *Écrire l'expression de Q à l'aide de la relation* **(3.30)** *et conclure.*

β) *Écrire l'expression de Q à l'aide de la relation* **(3.29)**, *puis après avoir repéré les variables, calculer* $\frac{dQ}{Q}$, *déterminer son signe et conclure.*



7 Dissociation du pentachlorure de phosphore

On considère l'équilibre suivant :

$$PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

1) Déterminer la variance du système à l'équilibre :

a) dans le cas général ;

b) dans le cas de la dissociation de PCl_5, introduit seul dans le réacteur.

2) En supposant le système fermé, indiquer l'influence :

a) d'une élévation isotherme de la pression ;

b) d'une augmentation isobare de la température ;

c) d'une introduction isotherme et isobare de : **SOS**
α) de Cl_2 ou de PCl_3 ; **β)** de PCl_5 ; **γ)** d'un gaz inerte.

3) Déterminer la constante d'équilibre à 500 K.

4) Sous une pression constante $p = 3{,}0$ bar et à 500 K, on mélange 0,1 mol de Cl_2, 0,4 mol de PCl_3 et 0,15 mol de PCl_5.

a) Dans quel sens évolue le système ? **SOS**

b) Déterminer la composition à l'équilibre du système.

Données supposées indépendantes de la température :

espèces	$Cl_2(g)$	$PCl_3(g)$	$PCl_5(g)$
$\Delta_f H^0$ (kJ . mol^{-1})	0	– 287,0	– 374,9
S^0_m (J . K^{-1} . mol^{-1})	223,0	311,7	364,5

(D'après Concours communs Polytechniques PSI.)

SOS : 2) c) *Relire le* **SOS** *de l'*exercice 6.

4) a) *Calculer Q puis $\mathcal{A}$ et conclure.*



8 Déshydratation de l'hydroxyde de magnésium

1) En l'absence d'eau liquide, l'hydroxyde de magnésium solide, $Mg(OH)_2$ se déshydrate en oxyde de magnésium MgO (solide) et vapeur d'eau sèche.
Écrire l'équation de la déshydratation. Calculer la variance v du système en équilibre ; interpréter la valeur trouvée.

2) Dans un récipient, initialement vide, de volume constant $V = 10{,}0$ dm^3, une masse $m = 50{,}0$ g d'oxyde de magnésium est introduite et l'ensemble est porté à $\theta = 150$ °C.
Une quantité n de vapeur d'eau est très lentement introduite. À 150 °C, la pression de l'équilibre de déshydratation de l'hydroxyde de magnésium est $p_e = 1{,}01$ bar et la pression de vapeur saturante de l'eau est $p_s = 5{,}06$ bar.

a) Établir les diverses expressions de la pression p de l'eau en fonction de la quantité d'eau introduite, soit $p = f(n)$. **SOS**

b) Tracer le graphe $p = f(n)$ pour $n \in [0\,;4]$.

(D'après Concours Communs Polytechniques MP.)

SOS : *Chercher les valeurs de n :*
– pour que l'équilibre d'hydratation soit établi, soit n_1 ;
– pour que tout l'oxyde de magnésium introduit soit hydraté, soit n_2 ;
– pour que l'eau liquide apparaisse, soit n_3.



9 *Réduction des oxydes de fer

À 800 °C, la réduction de la magnétite Fe_3O_4 implique deux équilibres :

(1) $Fe_3O_4(s) + H_2 = 3\,FeO(s) + H_2O$ $\quad K_1^0(800\text{ °C}) = 3{,}22$

(2) $FeO(s) + H_2 = Fe(s) + H_2O$ $\quad K_2^0(800\text{ °C}) = 0{,}63$

Dans un réacteur de volume constant $V = 40{,}0$ L, on introduit 4 mol de Fe_3O_4 et une quantité n de dihydrogène.

1) Déterminer la valeur minimale que doit prendre n pour que : **SOS**

a) l'équilibre **(1)** s'établisse ;

b) toute la magnétite soit réduite en oxyde de fer (II) ;

c) l'équilibre **(2)** s'établisse ;

d) le réacteur contienne un mélange équimolaire de Fe et de FeO.

2) Déterminer la pression totale dans le cas **1) d)**.

(D'après concours e.3a.)

SOS : *Revoir le* paragraphe 3.2.



10 Du gypse au dioxyde de soufre

La décomposition thermique du gypse, $CaSO_4$, met en jeu les deux équilibres suivants :

Exercices

(1) $CaSO_4(s) = CaO(s) + SO_3(g)$

$K_1^0(1\,400\text{ K}) = 7{,}0.10^{-6}$

(2) $SO_3(g) = SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ $K_2^0(1\,400\text{ K}) = 20{,}0$

1) Montrer que le système obtenu en partant de $CaSO_4$ seul est monovariant. Interpréter le résultat obtenu. **SOS**

2) Déterminer les pressions partielles à l'équilibre, $CaSO_4$ étant introduit seul dans un récipient initialement vide et porté à 1 400 K.

3) En pratique, on ajoute de la silice SiO_2 au sulfate de calcium ; l'équilibre **(1)** est alors remplacé par l'équilibre **(3)** :

(3) $CaSO_4(s) + SiO_2(s) = CaSiO_3(s) + SO_3(g)$

$K_3^0(1\,400\text{ K}) = 1{,}0$

a) Déterminer la constante de l'équilibre **(4)** :

(4) $CaO(s) + SiO_2(s) = CaSiO_3(s)$

b) Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre dans ces conditions ; conclure quant à l'intérêt de l'ajout de la silice.

SOS : *Reprendre la démarche utilisée dans le cours au* paragraphe 3.3.

UTILISATION DES ACQUIS



Dissociation du carbonate de plomb

On considère un système dans lequel existent toujours les deux équilibres suivants :

$$PbCO_3(s) = PbO(s) + CO_2(g) \qquad (1)$$

$$C(s) + CO_2(g) = 2\,CO(g) \qquad (2)$$

1) Calculer, à 700 K, les constantes K_1^0 et K_2^0 de ces équilibres.

2) Déterminer les pressions partielles et la pression totale à l'équilibre.

3) Calculer, dans le cas général, la variance du système et interpréter la valeur trouvée.

4) Préciser l'effet, sur les équilibres **(1)** et **(2)**, des perturbations suivantes :

a) élévation isobare de température ;

b) élévation isotherme de pression.

Données supposées indépendantes de la température :

espèces	C(s)	CO(g)	CO_2(g)	PbO(s)	$PbCO_3$(s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	0	– 110,4	– 393,1	– 215,1	– 698,5
S^0_m (J.K^{-1}.mol^{-1})	5,7	197,3	213,4	68,6	130,8



*Préparation du dihydrogène

La conversion du méthane par la vapeur d'eau correspond à l'équilibre :

$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad (1)$$

avec : $\Delta_r G^0(T) = 227{,}0.10^3 - 253{,}9.T$ (J.mol^{-1})

1) a) A-t-on intérêt à réaliser cet équilibre à haute ou à basse température pour en améliorer le rendement en dihydrogène ?

b) Dans l'industrie, cette réaction est réalisée sous une pression de 30 bar ; est-ce :

α) pour améliorer le rendement en dihydrogène ?

β) pour limiter la taille des installations ?

2) Cet équilibre est réalisé sous une pression totale p = 30,0 bar et avec un mélange initial tel que $n_0(H_2O)/n_0(CH_4) = 4{,}0$. Déterminer la température T_1 pour laquelle le taux de conversion α du méthane est de 0,80.



*Synthèse du trioxyde de soufre

On considère la synthèse du trioxyde de soufre en phase gazeuse à partir du dioxyde de soufre et de dioxygène. Le dioxyde de soufre résulte d'une combustion préalable du soufre dans un excès d'air de telle sorte que le mélange introduit dans le réacteur de synthèse de SO_3 ait la composition molaire suivante : 10 % en O_2, 10 % en SO_2 et 80 % en N_2. On note n_0 la quantité de dioxyde de soufre introduit dans le réacteur.

1) a) Exprimer la quantité de chaque espèce présente à l'équilibre en fonction de n_0 et ξ, avancement de la réaction.

b) En déduire le taux τ de conversion de SO_2, en fonction de n_0 et ξ.

2) La synthèse de SO_3 est réalisée à la température $T_0 = 815$ K et sous une pression de 1,0 bar. L'analyse d'un litre du mélange gazeux, en équilibre dans ces conditions, montre qu'il contient 0,238 mmol de dioxyde de soufre.

a) Déterminer l'avancement de la réaction de synthèse, puis le taux de conversion de SO_2.

b) Calculer la constante d'équilibre $K^0(815\text{ K})$.

3) Quelle est l'influence d'une élévation de la température sur l'équilibre de synthèse de SO_3 ?

4) a) Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre de synthèse de SO_3 ?

b) À 740 K, $K^0(740\text{ K}) = 1{,}4.10^4$; à cette température, on souhaite obtenir un taux de conversion de SO_2 de 90 % à partir d'un mélange initial contenant 0,05 mol de O_2, 0,05 mol de SO_2 et 0,4 mol de N_2.
À quelle pression doit-on travailler ?

c) Déterminer le taux de conversion, à 740 K sous 1 bar. Vérifier la cohérence des résultats obtenus.

Données supposées indépendantes de la température :
$\Delta_f H^0(SO_2) = -297\ kJ.mol^{-1}$; $\Delta_f H^0(SO_3) = -395{,}3\ kJ.mol^{-1}$.

(D'après Concours communs Polytechniques.)



**Dissociation du carbonate de calcium

Soit l'équilibre : $CaCO_3(s) \ = \ CaO(s) + CO_2(g)$ **(1)**

1) Calculer les grandeurs standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H_1^0(298\ K)$, $\Delta_r S_1^0(298\ K)$ et $\Delta_r G_1^0(298\ K)$.

2) Donner l'expression, en fonction de la température, des grandeurs standard de réaction : $\Delta_r H_1^0(T)$, $\Delta_r S_1^0(T)$ et $\Delta_r G_1^0(T)$.

3) Déterminer la variance de l'équilibre **(1)** ; interpréter le résultat.

4) Calculer la pression de dioxyde de carbone à 1 100 K.

5) Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

6) Dans un récipient initialement vide, de volume constant $V = 10{,}0\ dm^3$, une quantité n de $CaCO_3$ est introduite. La température est maintenue constante et égale à 1 100 K.

a) Déterminer la composition du système dans son état final, et calculer son affinité chimique $\mathcal{A}_1$ lorsque $n = 0{,}010$ mol. Conclure.

b) Déterminer la composition du système dans son état final, et calculer son affinité chimique $\mathcal{A}_2$ lorsque $n = 0{,}10$ mol. Conclure.

c) Lorsque l'état d'équilibre du **6) b)** est atteint, on ajoute $n' = 0{,}10$ mol de dioxyde de carbone. Déterminer l'affinité chimique du système $\mathcal{A}_3$ juste après cet ajout ; que peut-on en déduire ? Calculer alors l'affinité chimique $\mathcal{A}_4$ dans l'état final.

d) Même question qu'en **6) c)** si on ajoute, non pas du dioxyde de carbone, mais 0,10 mol d'oxyde de calcium.

7) Une quantité de carbonate de calcium, égale à 0,1 mol est initialement introduite à la température maintenue constante de 1 100 K, dans un récipient de volume V variable. Tracer la courbe $p(CO_2) = f(V)$.

Données à 298 K *:*

espèces	$CO_2(g)$	$CaO(s)$	$CaCO_3(s)$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	– 394,0	– 634,0	– 1207,0
S_m^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	214,0	40,0	90,0
$C_{p,m}^0$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	46,0	48,0	111,0



**Équilibres simultanés

Soit l'équilibre en phase gazeuse :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (1)$$

1) a) La constante d'équilibre de cette réaction diminue de 0,32 % quand la température augmente de 1 K à partir de 1 100 K. En déduire l'enthalpie standard de cette réaction à 1 100 K. **SOS**

b) Comparer le dernier résultat avec celui obtenu à partir des valeurs données par une *table de données thermodynamiques* :
$\Delta_f H^0(CO) = -110{,}4\ kJ.mol^{-1}$;
$\Delta_f H^0(CO_2) = -393{,}1\ kJ.mol^{-1}$;
$\Delta_f H^0(H_2O) = -241{,}8\ kJ.mol^{-1}$.

2) À 1 500 K et sous 1,0 bar, le taux de dissociation de l'eau vapeur en dihydrogène et dioxygène est $\alpha = 2{,}21.10^{-4}$. Dans les mêmes conditions de température et de pression, le taux de dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone et dioxygène est $\alpha' = 4{,}8.10^{-4}$. En déduire, à 1 500 K, la constante K_1^0 de l'équilibre **(1)**. **SOS**

3) On réalise la réaction à partir d'un mélange initial contenant du monoxyde de carbone et de l'eau vapeur. On souhaite étudier l'influence des proportions initiales ; on pose r, le rapport des fractions molaires de H_2O et CO à l'équilibre : $r = x(H_2O)/x(CO)$.

a) Établir la relation $K_1^0 = \dfrac{x(CO_2)^2.(1+r)^2}{r.(1-2\,x(CO_2))^2}$ liant, à l'équilibre, $x(CO_2)$, r et K_1^0.

b) Calculer la valeur de r pour laquelle la fraction molaire des produits est maximale.

Déterminer les proportions initiales de réactifs conduisant, dans ces conditions, au meilleur rendement à l'équilibre. **SOS**

4) On envisage la réaction de conversion du méthane par la vapeur d'eau à 900 K, sous une pression totale P, à partir d'un mélange initial contenant 4,0 mol d'eau et 1,0 mol de méthane. Le système est le siège de deux équilibres :

$$CH_4 + H_2O \ = \ CO + 3\,H_2 \qquad K_2^0(900\ K) = 1{,}30$$
$$CO + H_2O \ = \ CO_2 + H_2 \qquad K_1^0(900\ K) = 2{,}20$$

Déterminer la pression totale p pour laquelle, à l'équilibre, $n(CO_2) = 0{,}50$ mol ; en déduire la composition du système. **SOS**

SOS : 1) a) *Confondre* dT *et* ΔT, dK *et* ΔK *et utiliser* $d\ln K^0 = \dfrac{dK^0}{K^0}$.

2) • *Écrire les équations des deux dissociations considérées.*
• *Exprimer les constantes des équilibres de dissociation en fonction de* α *ou de* α' *(cf.* chap. 3 § 2.6.2.*).*

3) b) *Utiliser la dérivée logarithmique de* K_1^0 *à température constante.*

4) *Utiliser un tableau d'avancement en notant* ξ_1 *et* ξ_2 *les avancements de chaque réaction.*
Exprimer $K_2^0 = f(\xi_1, \xi_2, p)$ *et* $K_1^0 = f(\xi_1, \xi_2)$.

5 Équilibres liquide-vapeur (MP-MP*)

OBJECTIFS

- Savoir lire et interpréter des diagrammes binaires liquide-vapeur, isobares ou isothermes, dans les cas de miscibilité totale ou nulle à l'état liquide.
- Savoir exploiter quantitativement de tels diagrammes.
- Être capable d'utiliser ces diagrammes pour interpréter la distillation fractionnée et l'entraînement à la vapeur.

PRÉREQUIS

- Définition des fractions molaires et massiques d'un constituant dans un mélange ; relation entre pression partielle et fraction molaire pour un mélange de gaz parfaits (*cf. chap.* 1).
- Variance d'un système (*cf. chap.* 4).
- Diagramme de Clapeyron du corps pur (*cf. chap.* 1).



Dans son laboratoire, le chimiste est souvent appelé à séparer les constituants d'un mélange, à extraire une substance naturelle d'une décoction ou à purifier un produit qu'il vient de synthétiser. Il peut alors réaliser une distillation fractionnée, un entraînement à la vapeur, une hydrodistillation ou une recristallisation fractionnée. Toutes ces techniques mettent en œuvre des déplacements d'équilibres liquide-vapeur ou solide-liquide.

Ce chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques des équilibres liquide-vapeur dans le cas de **mélanges binaires***, puis à leur application à quelques méthodes d'extraction ou de purification.*

Généralités

1.1. Équilibre liquide-vapeur pour le corps pur

■ Comme nous l'avons rappelé au *paragraphe* 5 du *chapitre* 1, un corps pur B peut être, en l'absence de changement de variétés allotropiques, présent sous trois états : solide, liquide ou vapeur, selon les conditions de température et de pression (*doc.* 1).

Un système constitué par un seul corps pur est entièrement déterminé si l'on connaît sa température et sa pression.

• Lorsque le corps pur B est monophasé, les variables pression p et température T sont indépendantes, la variance (*cf.* **4.1**) vaut alors :

$$v = \mathcal{P} - \mathcal{R} = 2 - 0 = \mathbf{2}$$

• Lorsqu'un équilibre diphasé (solide – liquide ; liquide – vapeur ou solide – vapeur) est réalisé, il existe une relation entre la pression p et la tempétature T (*) du système, $\mathcal{R} = 1$ et la variance devient :

$$v = \mathcal{P} - \mathcal{R} = 2 - 1 = \mathbf{1}$$

• Si le corps pur est présent sous trois phases, il est en son point triple. Il existe alors deux relations entre la pression p et la température T (**), $\mathcal{R} = 2$ et la variance devient :

$$v = \mathcal{P} - \mathcal{R} = 2 - 2 = \mathbf{0}$$

En conclusion, pour les changements d'état du corps pur, la variance peut alors être définie par la relation :

$$v = 3 - \varphi$$

où φ est le nombre de phases en équilibre.

■ Lorsque le corps pur est sous une seule phase ($\varphi = 1$), le système est bivariant ($v = 2$) (*doc.* 1).

En revanche, lorsque deux phases sont en équilibre, $\varphi = 2$ et $v = 1$: le système devient monovariant (*doc.* 1). Retenons :

Pour un corps pur, l'équilibre liquide-vapeur est monovariant.

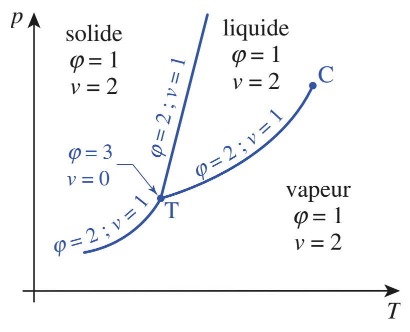
Ainsi, la pression d'ébullition d'un corps pur ne dépend que de la température ; la courbe de vaporisation isobare $T = f(t)$ d'un corps pur présente alors un palier (*doc.* 2).

La pression de l'équilibre liquide-vapeur à une température donnée est appelée **pression de vapeur saturante** ou encore *tension de vapeur* ; elle est généralement notée $p^*(T)$.

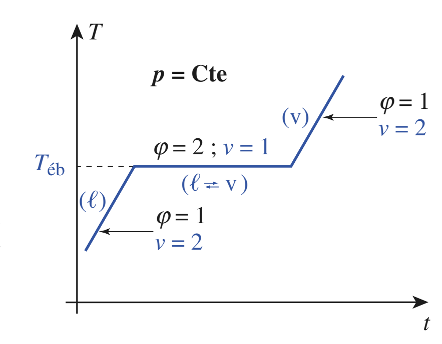
(*) Cette relation, appelée relation de Clapeyron, s'établit en écrivant l'égalité des potentiels chimiques du corps pur dans les deux phases en équilibre (*cf. chap.* 1 § 5.3)

(**) Ces deux relations découlent de l'égalité des potentiels chimiques du corps pur B dans les trois phases en équilibre :

$$\mu(B(\text{s})) = \mu(B(\ell))$$
$$\mu(B(\ell)) = \mu(B(\text{v}))$$



Doc. 1. *Diagramme $p = f(T)$, dit « diagramme de Clapeyron » du corps pur.*



Doc. 2. *Chauffage isobare d'un corps pur. Tant que le liquide et la vapeur coexistent, il y a équilibre entre les phases ($v = 1$) et la température reste constante.*

1.2. Description d'un système binaire liquide-vapeur

Nous considérerons un système binaire, c'est-à-dire formé de deux constituants B_1 et B_2. n_1, n_2, $n_1(\ell)$, $n_2(\ell)$, $n_1(\text{v})$ et $n_2(\text{v})$ désignent les quantités respectives de chacun de ces constituants dans le système, dans la phase liquide et dans la phase vapeur. n désigne la quantité totale de matière du système. On a alors les relations (*doc.* 3) :

$$n = n_1 + n_2 \quad ; \quad n_1 = n_1(\ell) + n_1(\text{v}) \quad ; \quad n_2 = n_2(\ell) + n_2(\text{v})$$

n_1, n_2, x_1, x_2

vapeur $n_1(\text{v})$, $n_2(\text{v})$, p_1, p_2, p $x_1(\text{v})$, $x_2(\text{v})$
liquide $n_1(\ell)$, $n_2(\ell)$, $x_1(\ell)$, $x_2(\ell)$

Doc. 3. *Définition du système étudié.*

■ Les fractions molaires des constituants sont notées $x_1(\ell)$ et $x_2(\ell)$ dans la phase liquide, et $x_1(\mathrm{v})$ et $x_2(\mathrm{v})$ dans la phase vapeur(*).

$$x_1(\mathrm{v}) = \frac{n_1(\mathrm{v})}{n_1(\mathrm{v}) + n_2(\mathrm{v})} \quad \textbf{(5.1a)} \qquad x_2(\mathrm{v}) = \frac{n_2(\mathrm{v})}{n_1(\mathrm{v}) + n_2(\mathrm{v})} \quad \textbf{(5.1b)}$$

$$x_1(\ell) = \frac{n_1(\ell)}{n_1(\ell) + n_2(\ell)} \quad \textbf{(5.2a)} \qquad x_2(\ell) = \frac{n_2(\ell)}{n_1(\ell) + n_2(\ell)} \quad \textbf{(5.2b)}$$

■ La **composition globale** du système biphasé est la composition du système en chacun des constituants ; elle est notée x_1 pour B_1 et x_2 pour B_2 :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \textbf{(5.3a)} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \textbf{(5.3b)}$$

avec $x_1 + x_2 = 1$; $x_1(\ell) + x_2(\ell) = 1$ et $x_1(\mathrm{v}) + x_2(\mathrm{v}) = 1$.

Ainsi, un système quelconque résultant du mélange de deux constituants, B_1 et B_2, peut être caractérisé soit par la fraction molaire(**) x_1 de B_1, soit par la fraction molaire x_2 de B_2 (*doc.* 4). Dans la suite, les variables considérées sont définies par rapport au constituant B_2 ; celles par rapport au constituant B_1 s'en déduisent.

■ p_1 et p_2 désignent les pressions partielles de B_1 et B_2 dans la phase vapeur et p la pression totale :

$$p = p_1 + p_2$$

où : $$p_1 = x_1(\mathrm{v}) \cdot p \quad \textbf{(5.4a)}$$

et : $$p_2 = x_2(\mathrm{v}) \cdot p \quad \textbf{(5.4b)}$$

■ Les pressions de vapeur de B_1 et B_2 *purs* sont notées p_1^* et p_2^* et leurs températures d'ébullition T_1^* et T_2^* .

▶ *Pour s'entraîner : ex. 1, 2 et 3.*

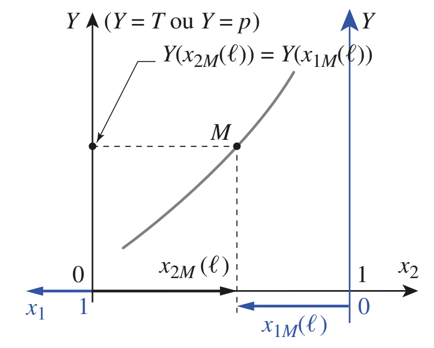
(*) En considérant la masse des constituants et non leur quantité, on définit les fractions massiques w_i. Par exemple, pour la fraction massique de B_1 dans la phase liquide :

$$w_1(\ell) = \frac{m_1(\ell)}{m_1(\ell) + m_2(\ell)}$$

(**) En utilisant la relation $m_i = n_i \cdot M_i$, il est facile de relier les fractions molaires x_i et les fractions massiques w_i ; on établit ainsi :

$$x_1 = \frac{M_2 \cdot w_1}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1}$$

$$w_1 = \frac{M_1 \cdot x_1}{(M_1 - M_2)x_1 + M_2}$$



Doc. 4. *Connaissant* $Y = f(x_{2M}(\ell))$ *, il est facile d'en déduire* $Y = f(x_{1M}(\ell))$*. Sur le schéma,* $x_{2M}(\ell) = 0{,}55$ *, alors* $x_{1M}(\ell) = 0{,}45$.

1.3. Nature des systèmes binaires liquide-vapeur

Les mélanges binaires étudiés seront, conformément au programme, limités aux deux cas suivants :
– les liquides $B_1(\ell)$ et $B_2(\ell)$ sont miscibles en toutes proportions ;
– les liquides $B_1(\ell)$ et $B_2(\ell)$ sont totalement non miscibles(***).

Les vapeurs $B_1(\mathrm{v})$ et $B_2(\mathrm{v})$, assimilées à un gaz parfait, constituant une seule phase, les systèmes étudiés pourront présenter une, deux ou trois phases :

• Si $\varphi = 1$, le système est monophasé et peut être constitué soit des liquides miscibles seuls soit de la vapeur seule. Le système est entièrement déterminé si on connaît la pression, la température et la composition de la seule phase présente, alors $v = 3$.

• Si $\varphi = 2$, le système est diphasé et peut être constitué soit des liquides miscibles en équilibre avec la vapeur soit des deux liquides non miscibles soit de l'un des deux liquides et de la vapeur. La variance des systèmes ainsi constitués se détermine aisément à l'aide de la relation **(4.1)** ; dans les deux cas on trouve $v = 2$.(****)

• Si $\varphi = 3$, le système est triphasé et est constitué des liquides non miscibles en équilibre avec la vapeur. La variance de ce système, déterminée à l'aide de la relation **(4.1)**, vaut alors $v = 1$.

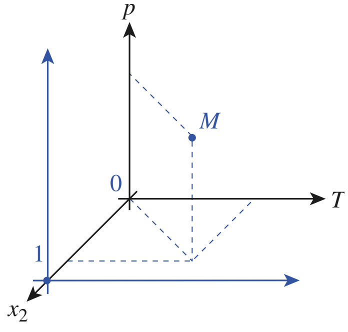
(***) Deux liquides miscibles forment une seule phase ($\varphi = 1$) alors que deux liquides non miscibles forment deux phases distinctes ($\varphi = 2$).

(****) Pour retrouver la valeur de v utiliser la relation **(4.1)** et s'inspirer de ce qui a été fait au *paragraphe* 1.1.

Ainsi, lorsque B_1 et B_2 ne constituent qu'une seule phase, la description du système nécessite trois paramètres intensifs, par exemple la pression p, la température T et la fraction molaire de l'un des constituants. Seule une représentation dans l'espace permet de décrire complètement un tel système (*doc.* 5).

Afin de disposer de diagrammes plus faciles à étudier, à tracer ou à interpréter, on considère des systèmes dans lesquels soit la pression totale p, soit la température T sont bloquées(*). Il est alors possible de tracer :

- des **diagrammes isobares :** $T = h(x_2(\ell))$ ou $T = k(x_2(\text{v}))$, par exemple ;
- des **diagrammes isothermes :** $p = f(x_2(\ell))$ ou $p = g(x_2(\text{v}))$, par exemple.



Doc. 5. *Lorsque la variance vaut* 3*, p, T et x_2, par exemple, peuvent varier indépendamment les uns des autres. Les points représentant les états d'équilibre monophasé d'un système binaire sont répartis dans une portion de l'espace. Seule une représentation spatiale permet alors de décrire complètement le système.*

(*) Lorsque la pression ou la température est bloquée, la variance des différents systèmes est alors diminuée de une unité.

1.4. Étude expérimentale des équilibres liquide-vapeur

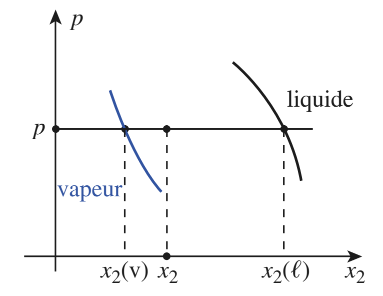
Le tracé des diagrammes binaires nécessite la connaissance de la composition des deux phases en équilibre, de la pression totale (pour les diagrammes isothermes) ou de la température (pour les diagrammes isobares) du système à l'équilibre.

La composition des deux phases, donnée par $x_2(\ell)$ et $x_2(\text{v})$ par exemple, est déterminée en utilisant les techniques classiques d'analyse des mélanges (spectrophotométrie, dosages divers…).

■ Pour les *diagrammes isothermes*, il suffit de mesurer, à l'aide d'un manomètre, la pression totale p du système pour diverses compositions globales x_2 de celui-ci. Les pressions partielles s'en déduisent facilement, si nécessaire, à l'aide de la loi de Dalton :

$$p_2 = x_2(\text{v}).p \quad \text{et} \quad p_1 = x_1(\text{v}).p = (1 - x_2(\text{v})).p \qquad \text{avec} \quad p = p_1 + p_2$$

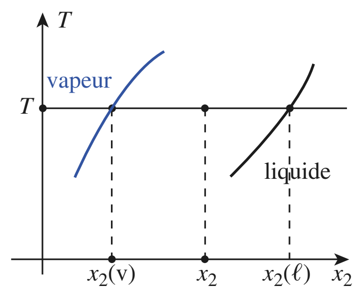
À une pression totale p et une composition globale x_2 correspondent en général une valeur de $x_2(\ell)$ et une valeur de $x_2(\text{v})$ différente de $x_2(\ell)$ (*doc.* 6).



Doc. 6. *Valeurs de $x_2(\ell)$ et $x_2(\text{v})$ pour une pression donnée dans un diagramme isotherme.*

■ Pour les *diagrammes isobares*, il suffit de repérer à l'aide d'un thermomètre (ou d'une sonde thermométrique) la température du système. En pratique, on étudie le refroidissement des mélanges et on relève la température T en fonction du temps ; les *courbes de refroidissement* alors obtenues pour diverses compositions globales x_2 de celui-ci permettent de tracer les graphes $T = h(x_2(\ell))$ et $T = k(x_2(\text{v}))$ (*cf.* § 2.1.5.).

À une température T et une composition globale x_2 correspondent en général une valeur de $x_2(\ell)$ et une valeur de $x_2(\text{v})$ différente de $x_2(\ell)$ (*doc.* 7).



Doc. 7. *Valeurs de $x_2(\ell)$ et $x_2(\text{v})$ pour une température donnée dans un diagramme isobare.*

T représente la température absolue en kelvin (K).
θ désigne plus particulièrement la température exprimée en degré Celsius (°C).

2 Diagrammes binaires avec miscibilité totale à l'état liquide

La cohésion des liquides est due aux interactions de faible énergie entre les molécules le constituant : les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals. Lorsque ces interactions, entre molécules B_1, entre molécules B_2 et entre molécules B_1 et B_2 , sont du même type et du même ordre de grandeur, les liquides sont généralement miscibles et forment ainsi une seule phase. C'est le cas, par exemple, des mélanges eau–méthanol, acétone–chloroforme…

Lorsque ces interactions sont très faibles, comme dans le cas des mélanges benzène–toluène ou hexane–heptane, le liquide a un comportement quasi idéal.

Nous allons, dans une première partie, étudier le comportement d'un mélange dans lequel les liquides ont un comportement idéal. Cela permettra de dégager les méthodes d'étude des autres mélanges.

2.1. Cas d'un mélange liquide idéal

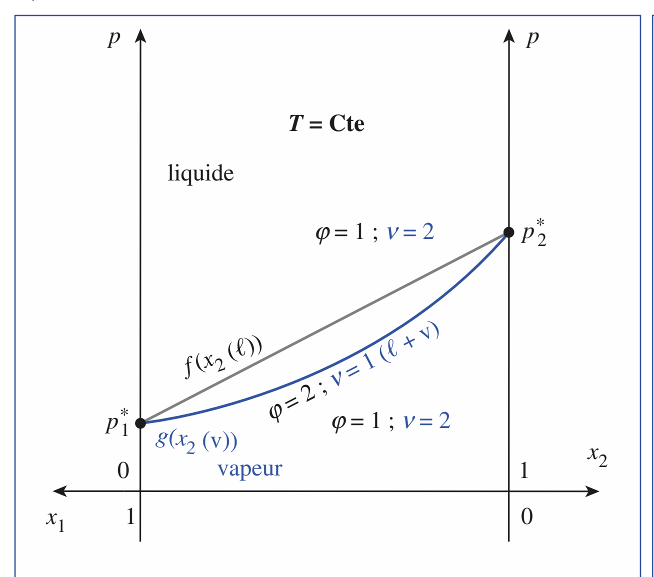
2.1.1. Tracé des isothermes pour un mélange binaire à phase liquide idéale

Le *diagramme isotherme*, tracé à partir de données expérimentales pour un mélange binaire **à phase liquide idéale**, tel que le mélange hexane–heptane comporte deux courbes (*doc.* 8) :

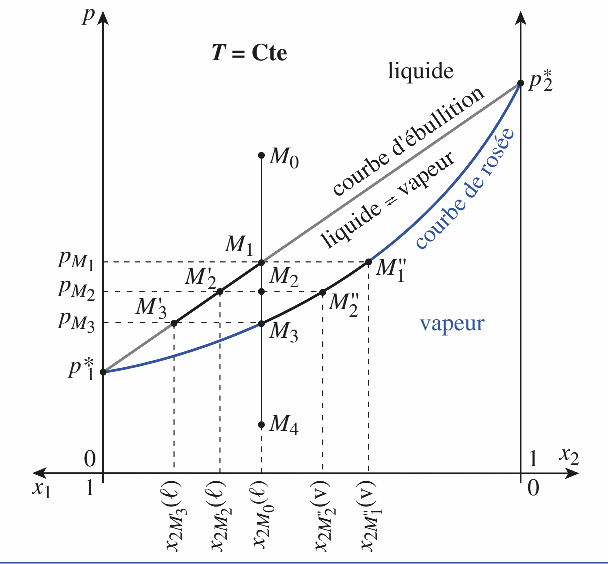
- un segment de droite pour $p = f(x_2(\ell))$;
- une courbe pour $p = g(x_2(\mathrm{v}))$.

Ces courbes définissent trois domaines dans le plan $p(x_2)$:

- pour $p > f(x_2(\ell))$, seule la phase liquide existe ($\varphi = 1$; $v = 2$) ;
- pour $p < g(x_2(\mathrm{v}))$, seule la phase vapeur existe ($\varphi = 1$; $v = 2$) ;
- pour $g(x_2(\mathrm{v})) \leqslant p \leqslant f(x_2(\ell))$, les phases liquide et vapeur sont en équilibre ($\varphi = 2$; $v = 1$) : le domaine ainsi défini constitue un **fuseau**.



Doc. 8. *Diagramme isotherme dans le cas d'un mélange liquide idéal.*



Doc. 9. *Lecture d'un diagramme binaire isotherme.*

2.1.2. Lecture du diagramme isotherme

Considérons, à la température T constante, un système dont les constituants sont totalement miscibles en phase liquide. Soit M_0, le point représentatif de ce système dans le diagramme (*doc.* 9). En M_0, le système est entièrement liquide.

Réalisons une détente isotherme ; le système étant fermé, sa *composition globale* reste constante et le point représentatif du système se déplace sur la verticale passant par M_0.

Lorsque la pression imposée par l'opérateur atteint p_{M_1}, une première bulle de vapeur apparaît : le liquide commence à bouillir. La variance du système passe alors de $v = 2$ à $v = 1$, puisque la composition $x_{2M_1}(\ell)$ est fixée. Il en résulte que la pression p_{M_1} a une valeur déterminée ; elle constitue la *pression d'ébullition commençante* pour le mélange considéré, à la température T. La composition de la phase vapeur, représentée par le point M''_1, d'abscisse $x_{2M''_1}(v)$ est, elle aussi, imposée.

La courbe $p = f(x_2(\ell))$ donne la pression d'ébullition commençante pour tout mélange liquide ; elle est, pour cela, appelée **courbe d'ébullition**.

Lorsque l'opérateur fait diminuer la pression, le point figuratif du système continue de décrire la verticale x_{2M_0}, les phases liquide et vapeur coexistant. En M_2,

la pression étant fixée, la composition des phases en équilibre est imposée : elle se lit à l'intersection de l'isobare $p = p_{M_2}$ avec les courbes $p = f(x_2(\ell))$ et $p = g(x_2(\text{v}))$, soit $x_{2M'_2}(\ell)$ et $x_{2M''_2}(v)$.
Lorsque le point représentatif du système arrive à M_3, à la pression p_{M_3}, la dernière goutte de liquide de composition $x_{2M'_3}(\ell)$ disparaît et le système redevient bivariant. La pression p_{M_3} constitue la *pression d'ébullition finissante* pour le mélange considéré à la température T.
En M_4, le système est entièrement gazeux ; la phase vapeur a alors la même composition que la phase liquide initiale.

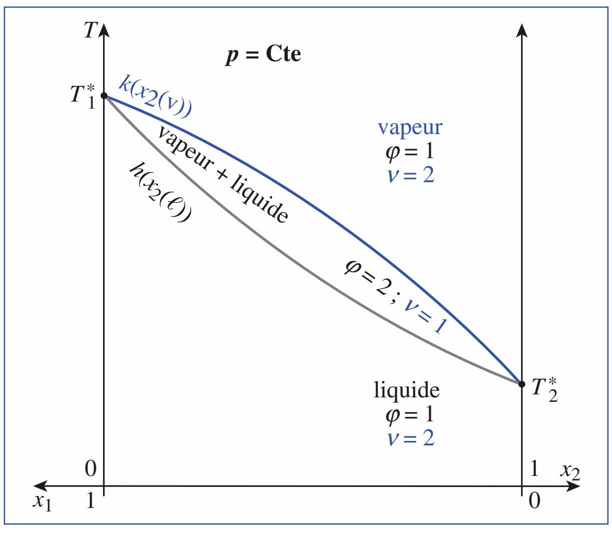
(*) Lorsque B_2 est plus volatil que B_1 :
- à une température donnée, la pression de vapeur saturante de B_2 est supérieure à celle de B_1 : $p_2^* > p_1^*$
- sous une pression donnée, la température d'ébullition de B_2 est inférieure à celle de B_1 : $T_2^* < T_1^*$

L'ébullition isotherme d'un mélange s'effectue à pression variable, contrairement à celle d'un corps pur.

Lors d'une compression isotherme du mélange représenté par le point M_4, le système repasse par les points M_3, M_2, M_1 et M_0. En M_3, apparaît la première goutte de liquide ; p_{M_3} est la *pression de liquéfaction commençante*. La courbe $p = g(x_2(\text{v}))$ donne la pression de liquéfaction commençante pour tout mélange ; elle est, pour cela, appelée **courbe de rosée**.

2.1.3. Tracé des isobares pour un mélange liquide idéal

Le *diagramme isobare*, tracé à partir de données expérimentales pour un mélange binaire à phase liquide idéale, comporte deux courbes : $T = h(x_2(\ell))$ et $T = k(x_2(\text{v}))$.
Les courbes $T = h(x_2(\ell))$ et $T = k(x_2(\text{v}))$ définissent trois domaines dans le plan $T(x_2)$ (*doc.* 10)(*) :
- pour $T > k(x_2(\text{v}))$, seule la phase vapeur existe ($\varphi = 1$; $v = 2$) ;
- pour $T < h(x_2(\ell))$, seule la phase liquide existe ($\varphi = 1$; $v = 2$) ;
- pour $h(x_2(\ell)) \leqslant T \leqslant k(x_2(\text{v}))$, les phases liquide et vapeur sont en équilibre ($\varphi = 2$; $v = 1$) : le domaine ainsi défini constitue un **fuseau**.



Doc.10. *Diagramme isobare dans le cas d'un mélange liquide idéal.*

2.1.4. Lecture du diagramme isobare

Considérons, à la pression p constante, un système dont les constituants sont totalement miscibles en phase liquide. Soit M_0, le point représentatif de ce système dans le diagramme (*doc.* 11a). En M_0, le système est entièrement liquide.
Réalisons un chauffage isobare ; le système étant fermé, sa composition globale reste constante : le point représentatif du système se déplace sur la verticale passant par M_0. Lorsque la température, imposée par l'opérateur, atteint la valeur T_{M_1}, la première bulle de vapeur apparaît : le liquide commence à bouillir.
La variance du système passe alors de $v = 2$ à $v = 1$, puisque la composition $x_{2M_1}(\ell) = x_{2M_0}$ est fixée. Il en résulte que la température T_{M_1} a une valeur déterminée ; elle constitue la *température d'ébullition commençante* pour le mélange considéré à la pression p. La composition de la phase vapeur, représentée par le point M''_1, d'abscisse $x_{2M''_1}(v)$ est, elle aussi, imposée.
La courbe $T = h(x_2(\ell))$ donne la température d'ébullition commençante pour tout mélange ; elle est, pour cela, appelée **courbe d'ébullition**.
Lorsque l'opérateur fait croître la température, le point figuratif du système continue à décrire la verticale x_{2M_0}, les phases liquide et vapeur coexistant.
En M_2, la température étant fixée, la composition des phases en équilibre est imposée : elle se lit à l'intersection de l'isotherme $T = T_{M_2}$ avec les courbes $T = h(x_2(\ell))$ et $T = k(x_2(\text{v}))$, soit $x_{2M'_2}(\ell)$ et $x_{2M''_2}(\text{v})$.

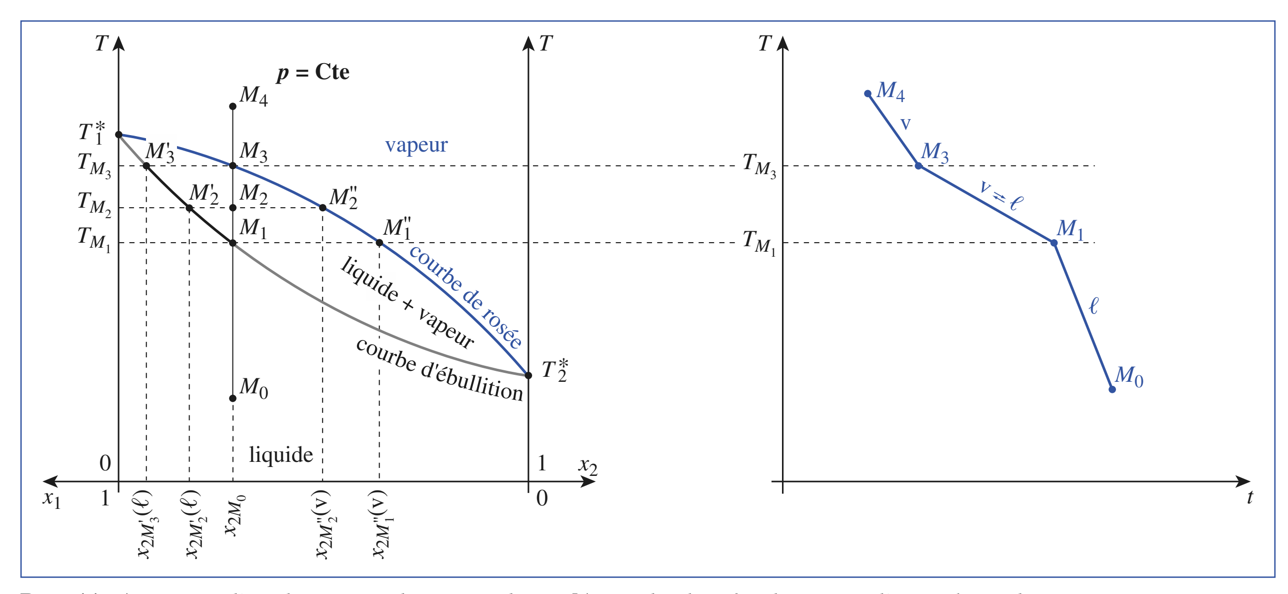
Lorsque le point représentatif du système arrive en M_3, à la température T_{M_3}, la dernière goutte de liquide de composition $x_{2M'_3}(\ell)$ disparaît et le système redevient bivariant. T_{M_3} est la *température d'ébullition finissante* pour le mélange considéré à la pression p.

En M_4, le système est entièrement gazeux ; la phase vapeur a alors la même composition que la phase liquide initiale.

L'ébullition isobare d'un mélange s'effectue à température variable, contrairement à celle d'un corps pur.

Lors d'un refroidissement isobare du mélange représenté par le point M_4, le système repasse par les points M_3, M_2, M_1 et M_0.

En M_3, apparaît la première goutte de liquide ; T_{M_3} est la *température de liquéfaction commençante*. La courbe $T = k(x_2(\text{v}))$ donne la température de liquéfaction commençante pour tout mélange, elle est, pour cela, appelée **courbe de rosée**.



Doc. 11. a) *Lecture d'un diagramme binaire isobare ;* **b)** *courbe de refroidissement d'un mélange binaire.*

2.1.5. Courbes de refroidissement

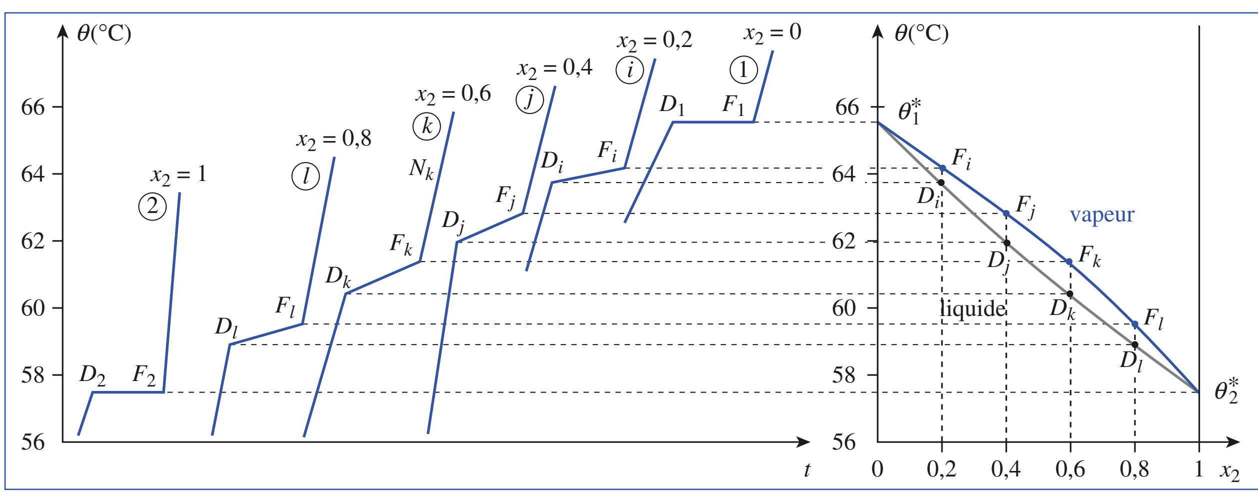
Pour étudier expérimentalement l'évolution d'un mélange binaire, il est souvent intéressant de considérer les *courbes d'analyse thermique*, encore appelées *courbes de refroidissement* (*doc.* 11b).

Ces courbes donnent l'évolution de la température T en fonction du temps t lors du refroidissement du mélange, à l'aide d'un dispositif assurant une évacuation de chaleur à vitesse constante.

De M_4 à M_3, le mélange gazeux, de composition constante, est refroidi de façon régulière. En M_3, apparaît la première goutte de liquide dont la formation est **exothermique** ; le refroidissement est alors moins rapide et la courbe de refroidissement présente une rupture de pente.

En M_1, se condense la dernière bulle de gaz, puis de M_1 à M_0 le liquide de composition constante est refroidi de façon régulière. En M_1, cesse toute transformation exothermique ; le refroidissement devient plus rapide occasionnant ainsi une nouvelle rupture de pente de la courbe de refroidissement.

C'est en étudiant le refroidissement de la vapeur ou l'échauffement du mélange liquide que l'on accède au diagramme binaire isobare (*doc.* 12).



Doc. 12. *Tracé du diagramme isobare (sous p = 50 mm Hg) du binaire styrène①-éthylbenzène② à l'aide des courbes d'échauffement. D : début d'ébullition ; F : fin d'ébullition.*

2.1.6. Étude théorique des isothermes pour un mélange liquide idéal(*)

Loi de Raoult

Rappelons la définition du mélange liquide idéal(**) présentée au *chapitre* 1 (*cf.* **I.54**) :

> **Un mélange liquide idéal est un mélange de constituants B_i dont le potentiel chimique s'écrit :**
> $$\mu_i(T,p) = \mu_i^*(T,p) + RT\,.\ln x_i(\ell)$$

Des développements théoriques, hors programme, permettent de démontrer que cette définition est équivalente à celle proposée par Raoult :

> **La pression partielle du constituant B_i, dans la phase vapeur, en équilibre avec un *mélange liquide idéal*, est proportionnelle à la fraction molaire, $x_i(\ell)$, de ce constituant dans la phase liquide :**
> $$p_i = x_i(\ell)\,.\,p_i^* \qquad \textbf{(5.5)}$$
> **p_i^* étant la pression de vapeur saturante du constituant B_i à la température T considérée.**

La relation **(5.5)** constitue **la loi de Raoult** ; dans un mélange liquide idéal, tous les constituants suivent la loi de Raoult.

Équations des isothermes pour un mélange liquide idéal

Chaque constituant suit la loi de Raoult ; soit, à la température T :

$$p_1 = x_1(\ell)\,.\,p_1^* \quad \text{et} \quad p_2 = x_2(\ell)\,.\,p_2^*$$

La pression totale s'écrit : $p = p_1 + p_2$

soit : $p = x_1(\ell)\,.\,p_1^* + x_2(\ell)\,.\,p_2^* = (1 - x_2(\ell))\,.\,p_1^* + x_2(\ell)\,.\,p_2^*$

d'où :
$$\boldsymbol{p = p_1^* + (p_2^* - p_1^*)\,.\,x_2(\ell)} \qquad \textbf{(5.6a)}$$

et :
$$\boldsymbol{p = p_2^* + (p_1^* - p_2^*)\,.\,x_1(\ell)} \qquad \textbf{(5.6b)}$$

(*) Cette étude théorique n'étant pas explicitement au programme de MP, elle pourra être ignorée dans une première approche des diagrammes binaires. Pouvant être éventuellement abordée en problème, à partir des expressions des potentiels chimiques, il nous a paru intéressant de la présenter ici.

(**) Les mélanges :
- benzène C_6H_6 - toluène $C_6H_5{-}CH_3$
- heptane C_7H_{16} - octane C_8H_{18}
- 2-méthoxyéthan-1-ol $HOCH_2{-}CH_2{-}OCH_3$ et 2-éthoxy-éthan-1-ol $HOCH_2{-}CH_2{-}OC_2H_5$

ont aussi des comportements quasi idéaux.

La pression totale de la phase vapeur en équilibre avec un mélange liquide idéal est une fonction affine de la fraction molaire de l'un quelconque des constituants liquides.

Cette propriété permet de vérifier si un mélange a un comportement quasi idéal. Les segments obtenus pour les courbes d'ébullition des mélanges hexane-heptane, benzène-toluène, styrène-éthylbenzène justifient que ceux-ci soient généralement considérer comme idéaux.

Dans la phase vapeur, d'après la loi de Dalton : $p_2 = x_2(\text{v}) \cdot p$

De plus, d'après la loi de Raoult : $p_2 = x_2(\ell) \cdot p_2^*$

d'où :
$$\boldsymbol{x_2(\text{v}) = \frac{p_2^*}{p} \cdot x_2(\ell)} \qquad (5.7)$$

En reportant cette relation dans l'expression **(5.6a)**, il vient, après réécriture :

$$\boldsymbol{p = \frac{p_1^* \cdot p_2^*}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*) \cdot x_2(\text{v})}} \qquad (5.8)$$

La pression totale de la phase vapeur en équilibre avec un mélange liquide idéal est une fonction homographique de la fraction molaire de l'un quelconque des constituants gazeux(*).

(*) En permutant les indices 1 et 2 dans les relations **(5.7)** et **(5.8)**, il est facile d'obtenir les expressions en fonction des fractions molaires du constituant B_1.

Remarque : Il est aussi possible d'établir les équations des isobares en écrivant l'égalité des potentiels chimiques des constituants B_1 et B_2, dans les phases vapeur et liquide, à la température T et sous la pression p.

2.2. Quantités de matière en équilibre ; théorème des moments chimiques

Les quantités de liquide et de vapeur en équilibre peuvent être déterminées à partir d'un diagramme isobare ou d'un diagramme isotherme.

Considérons un système constitué d'une quantité n_1 de B_1 et d'une quantité n_2 de B_2 miscibles en phase liquide ; soit respectivement (*doc.* 13a *et* 13b) :

• $n(\ell)$ et $n(\text{v})$, les quantités de matière des phases liquide et vapeur en équilibre ;

• $n_2(\ell)$ et $n_2(\text{v})$, les quantités de B_2 dans chacune des deux phases ;

• x_2, $x_2(\ell)$ et $x_2(\text{v})$, les fractions molaires de B_2 dans le système, dans la phase liquide et dans la phase gazeuse.

Le système en équilibre est constitué de liquide et de vapeur :
$$n = n(\ell) + n(\text{v})$$

Les quantités de B_2 dans les deux phases s'expriment en fonction de $n(\ell)$, de $n(\text{v})$ et de la composition globale du système :
$$n_2(\ell) = x_2(\ell) \cdot n(\ell) \quad ; \quad n_2(\text{v}) = x_2(\text{v}) \cdot n(\text{v}) \quad \text{et} \quad n_2 = x_2 \cdot n = x_2 \cdot (n(\ell) + n(\text{v}))$$

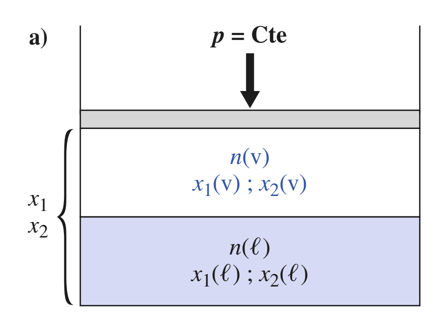
soit :
$$\boldsymbol{n_2 = x_2 \cdot n(\ell) + x_2 \cdot n(\text{v})} \qquad (5.9)$$

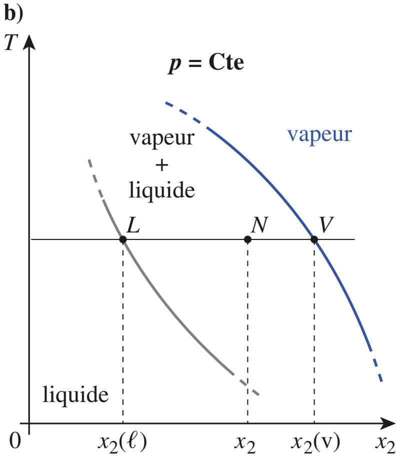
De plus, ces quantités s'expriment aussi en fonction de $n(\ell)$, de $n(\text{v})$ et de la composition de chacune des phases :
$$n_2 = n_2(\ell) + n_2(\text{v})$$

soit :
$$\boldsymbol{n_2 = x_2(\ell) \cdot n(\ell) + x_2(\text{v}) \cdot n(\text{v})} \qquad (5.10)$$

À l'aide des relations **(5.9)** et **(5.10)**, il vient :
$$x_2 \cdot n(\ell) + x_2 \cdot n(\text{v}) = x_2(\ell) \cdot n(\ell) + x_2(\text{v}) \cdot n(\text{v})$$

soit :
$$(x_2 - x_2(\ell)) \cdot n(\ell) = (x_2(\text{v}) - x_2) \cdot n(\text{v})$$





Doc. 13. *Mélange étudié :*
a) *description du système ;*
b) *composition du système.*

qui se réécrit : $$NL\,.\,n(\ell) = NV\,.\,n(\text{v}) \qquad (5.11)$$

ou encore : $$\frac{n(\ell)}{n(\text{v})} = \frac{NV}{NL} = \frac{(x_2(\text{v}) - x_2)}{(x_2 - x_2(\ell))} \qquad (5.12)$$

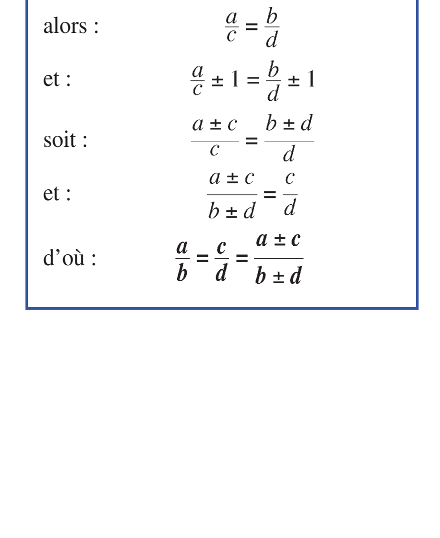
L'expression **(5.11)**, qui rappelle la condition d'équilibre d'un solide mobile autour d'un axe et soumis à deux forces, constitue **le théorème des moments chimiques** (*doc.* 14).

À l'aide de l'expression **(5.12)**, il vient(*) :

$$\frac{n(\text{v})}{NL} = \frac{n(\ell)}{NV} = \frac{n(\text{v}) + n(\ell)}{NL + NV} = \frac{n}{LV}$$

d'où :

$$n(\text{v}) = \frac{NL}{LV}\,.\,n \quad (5.13\text{a}) \qquad n(\ell) = \frac{NV}{LV}\,.\,n \quad (5.13\text{b})$$


(*) En effet si :

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$$

alors : $$\frac{a}{c} = \frac{b}{d}$$

et : $$\frac{a}{c} \pm 1 = \frac{b}{d} \pm 1$$

soit : $$\frac{a \pm c}{c} = \frac{b \pm d}{d}$$

et : $$\frac{a \pm c}{b \pm d} = \frac{c}{d}$$

d'où : $$\frac{a}{b} = \frac{c}{d} = \frac{a \pm c}{b \pm d}$$

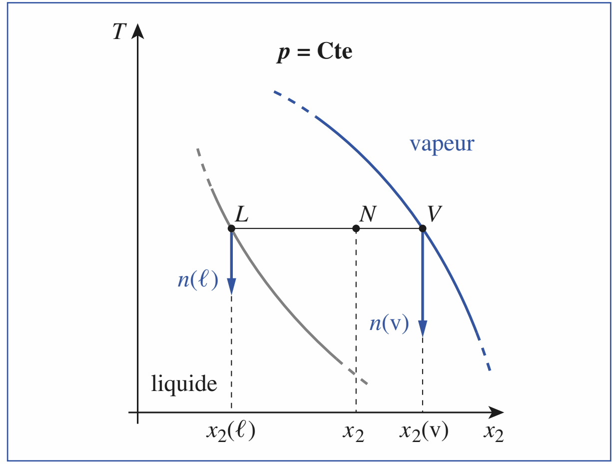
La relation **(5.11)** est indépendante de la nature isotherme ou isobare du diagramme. Démontrée dans le cas d'un système décrit à l'aide des fractions molaires, elle peut être également établie lorsque la composition du système est donnée en fractions massiques ; les équations deviennent alors (*doc.* 15) :

$$ML\,.\,m(\ell) = MV\,.\,m(\text{v}) \qquad (5.14)$$

soit : $$\frac{m(\ell)}{m(\text{v})} = \frac{MV}{ML} = \frac{w_2(\text{v}) - w_2}{w_2 - w_2(\ell)} \qquad (5.15)$$

$$m(\text{v}) = \frac{ML}{LV}\,.\,m \quad (5.16\text{a}) \qquad m(\ell) = \frac{MV}{LV}\,.\,m \quad (5.16\text{b})$$

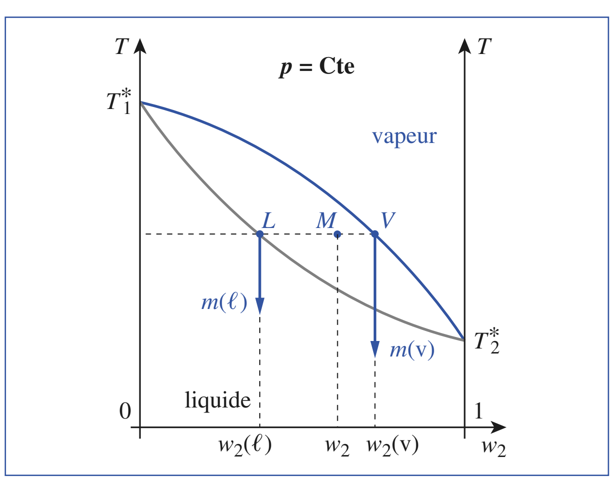
Le théorème des moments chimiques s'applique aux mélanges réels comme aux mélanges idéaux puisque son établissement ne fait pas appel aux conditions d'idéalité du mélange.



Doc. 14. *Théorème des moments chimiques pour un système décrit à l'aide des fractions molaires. Les modules des vecteurs tracés sont proportionnels aux quantités de vapeur et de liquide :*

$$NL\,.\,n(\ell) = NV\,.\,n(\text{v})$$

et : $$\frac{n(\ell)}{n(\text{v})} = \frac{NV}{NL} = \frac{x_2(\text{v}) - x_2}{x_2 - x_2(\ell)}$$



Doc. 15. *Théorème des moments chimiques pour un système décrit à l'aide des fractions massiques. Les modules des vecteurs tracés sont proportionnels aux masses de vapeur et de liquide :*

$$ML\,.\,m(\ell) = MV\,.\,m(\text{v})$$

et : $$\frac{m(\ell)}{m(\text{v})} = \frac{MV}{ML} = \frac{w_2(\text{v}) - w_2}{w_2 - w_2(\ell)}$$

Application 1

Mélange binaire toluène-benzène

Le mélange binaire toluène-benzène peut être considéré comme idéal. Son diagramme isobare, sous $p = 1{,}0$ bar, *est donné au* document 16. *On considère un mélange formé de* 4,0 mol *de benzène et* 6,0 mol *de toluène.*

1) *Déterminer la température d'ébullition commençante de ce mélange.*

2) *Calculer les quantités de liquide et de vapeur en équilibre à* 100 °C.

3) *Calculer la quantité de toluène liquide présent dans le système à* 100 °C.

1) Le système a une fraction molaire en benzène $x_B = 0{,}4$. Sur le diagramme, la température d'ébullition commençante se lit sur la courbe d'ébullition, en M_1, soit $\theta_{M_1} \approx 94$ °C.

2) Appliquons le théorème des moments chimiques, pour $\theta = 100$ °C, à l'aide des relations **(5.13a)** et **(5.13b)** :

$$n(\mathrm{v}) = \frac{NL}{LV} \cdot n \quad \text{et} \quad n(\ell) = \frac{NV}{LV} \cdot n$$

Sur le *document* 16 :

$NL = 8$ mm, $NV = 3{,}5$ mm et $LV = 11{,}5$ mm

d'où : $n(\mathrm{v}) = \dfrac{8}{11{,}5} \times 10 = 7{,}0$ mol

et : $n(\ell) = \dfrac{3{,}5}{11{,}5} \times 10 = 3{,}0$ mol

3) L'isotherme à 100 °C coupe la courbe d'ébullition pour $x_B(\ell) \approx 0{,}22$, soit $x_T(\ell) \approx 0{,}78$. La quantité de toluène dans la phase liquide est donc :

$$n_T(\ell) = x_T(\ell) \cdot n(\ell) = 0{,}78 \times 3{,}0$$

soit : $\boldsymbol{n_T(\ell) \approx 2{,}3}$ **mol**

► *Pour s'entraîner : ex. 4 et 5.*

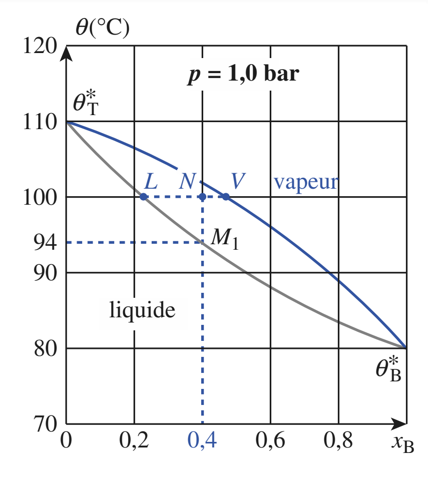


Diagramme isobare du mélange benzène-toluène sous une pression totale de 1,0 bar *(x_B : fraction molaire du benzène).* **Doc. 16.** ►

2.3. Diagrammes binaires de mélanges réels

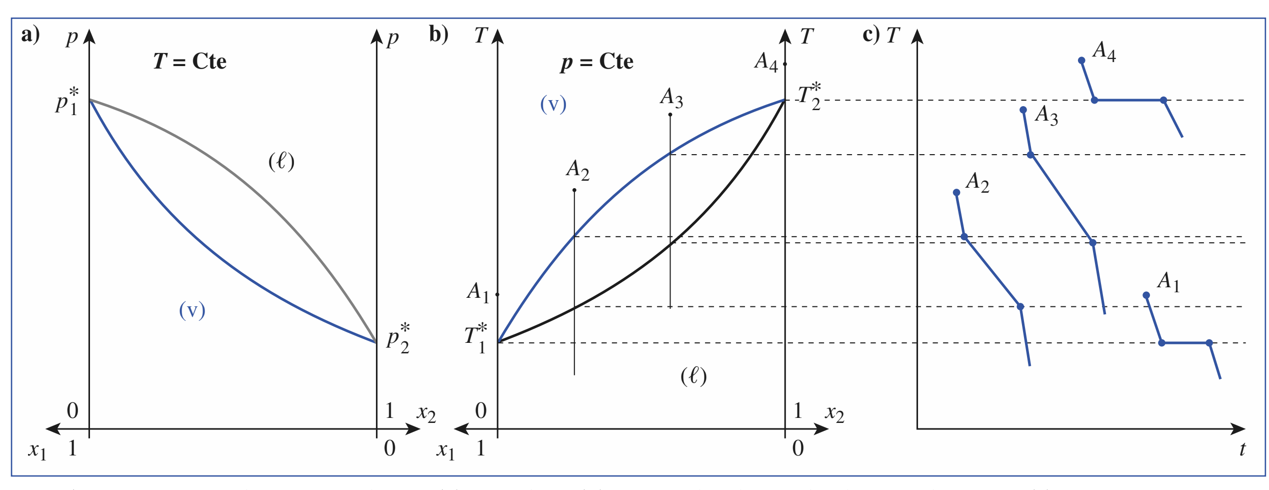
L'étude expérimentale de mélanges réels fait apparaître deux types de diagramme :

- des diagrammes présentant un seul fuseau ;
- des diagrammes présentant deux fuseaux correspondant à des mélanges appelés *azéotropes*.

2.3.1. Diagrammes présentant un seul fuseau

Les mélanges constitués de substances ayant des structures voisines et donc des propriétés voisines, comme les mélanges *méthanol-eau*, *dioxygène-diazote* ou *eau-ammoniac*, s'éloignent peu de l'idéalité. Ils conduisent à des diagrammes isobare et isotherme présentant un seul fuseau (*doc.* 17).

Leur étude ressemble beaucoup à celle effectuée ci-dessus pour un mélange idéal.



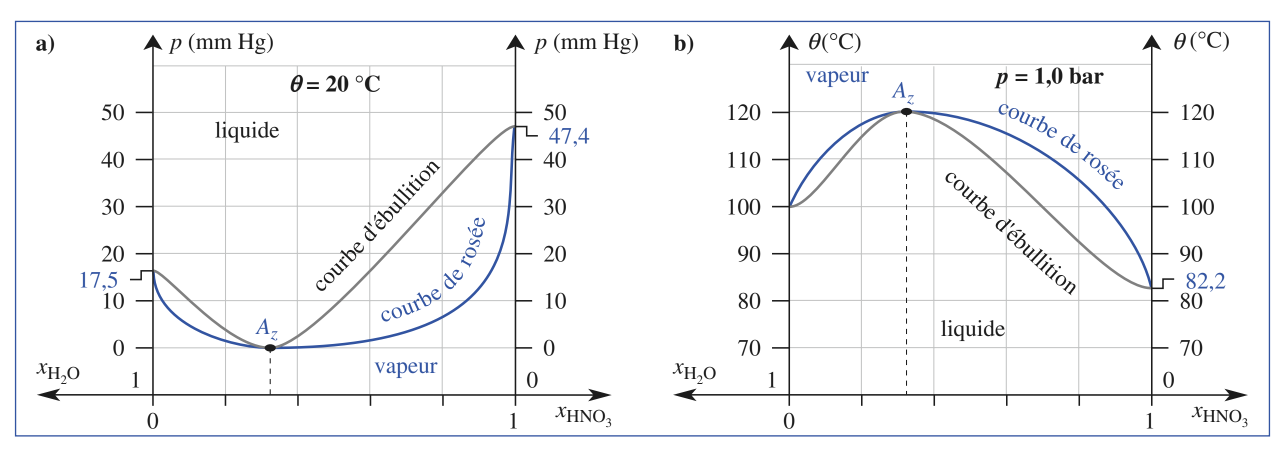
Doc. 17. *Diagrammes binaires isotherme* **(a)** *et isobare* **(b)** *; exemples de courbe de refroidissement* **(c)**.

2.3.2. Diagrammes présentant plusieurs fuseaux : azéotropie

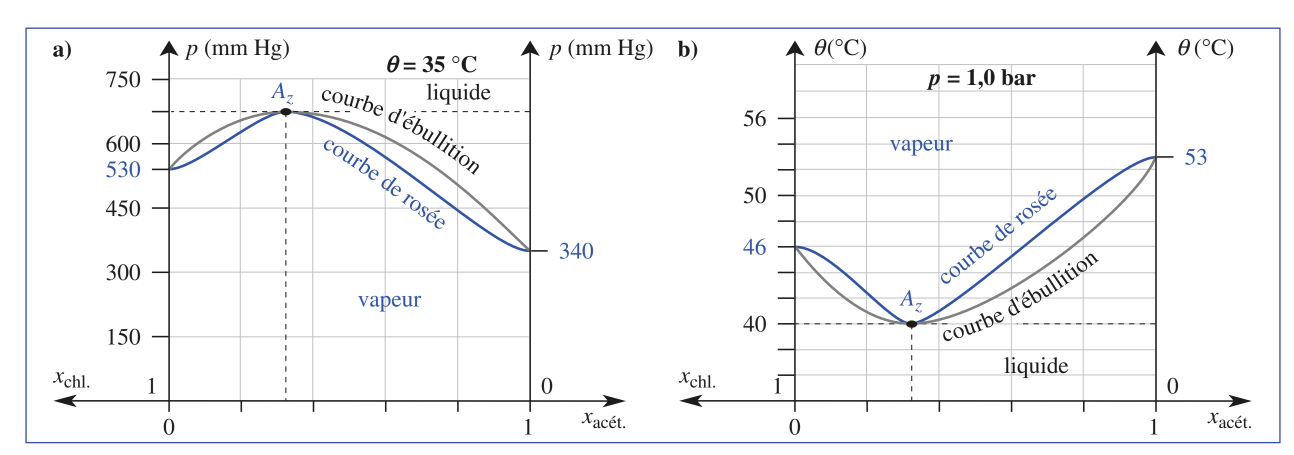
Lorsque les constituants du mélange binaire ont des structures assez différentes, la solution présente un comportement nettement éloigné de l'idéalité.

Les courbes d'ébullition et de rosée (isobares et isothermes) peuvent présenter un extremum commun, appelé **point d'azéotropie**, noté Az. Le mélange correspondant à cette composition constitue un **mélange azéotrope**. C'est le cas des mélanges eau-acide nitrique ou chloroforme-acétone (*doc.* 18 et 19).

L'expérience montre que, lorsque le diagramme isobare présente un maximum, le diagramme isotherme présente un minimum et inversement.



Doc. 18. *Diagrammes isotherme* **(a)** *et isobare* **(b)** *pour le mélange eau-acide nitrique.*



Doc. 19. *Diagrammes isotherme* **(a)** *et isobare* **(b)** *pour le mélange chloroforme-acétone.*

Lors de l'ébullition isobare d'un mélange azéotrope (du grec : *bouillir sans changer*), le liquide et la vapeur ont exactement la même composition. La variance du système est alors nulle : la température et la composition du système restent constantes. De même, lors de l'ébullition isotherme d'un mélange azéotrope, $x_{Az}(\text{v}) = x_{Az}(\ell)$ et la pression totale reste constante.

Il est important de ne pas confondre un mélange azéotrope avec un corps pur. En effet, les coordonnées du point d'azéotropie dépendent de la pression totale p pour un diagramme isobare et de la température T pour un diagramme isotherme (*doc.* 20). Il est donc possible qu'un mélange soit azéotrope sous une certaine pression (ou à une certaine température) et ne le soit plus sous une autre pression (ou à une autre température).

fraction massique en éthanol de l'azéotrope	p (mm Hg)	θ (°C)
0,955	760	78,15
0,973	198	47,63
0,995	95	33,35

Doc. 20. *Caractéristiques du mélange azéotrope eau-éthanol.*

Application 2

Mélange binaire éthanol-benzène

Le diagramme binaire éthanol-benzène présente, sous une pression de 1,0 bar*, un azéotrope à minimum isobare (doc.* 21a*).*

1) *Déterminer les coordonnées de Az sous une pression* $p = 1{,}0$ bar.

2) *Tracer les courbes de refroidissement pour les mélanges vapeur de composition* 0,20*,* x_{Az} *et* 0,90*, en précisant les températures de rupture de pente.*

1) Sur le *document* 21a, on lit :

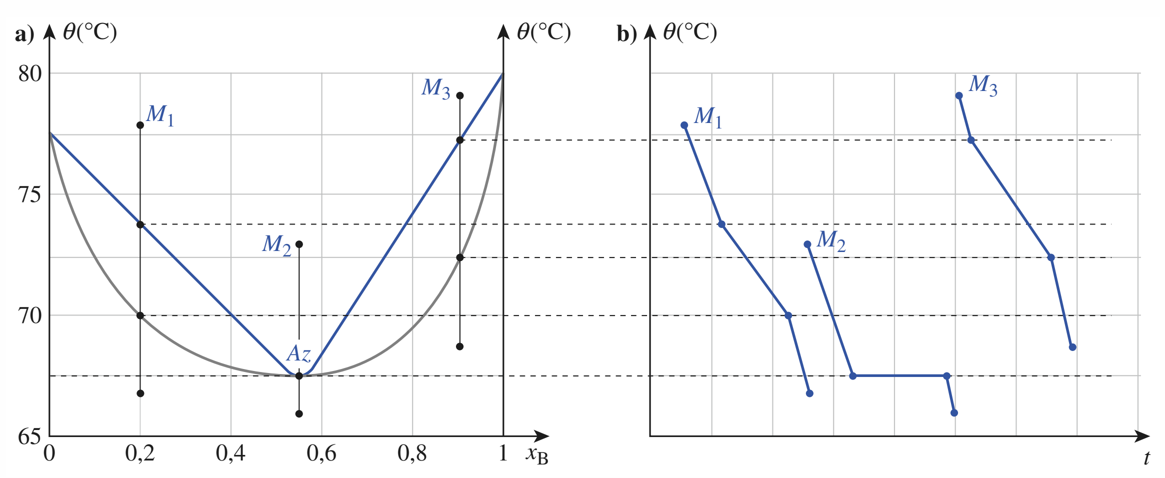
$$\boldsymbol{x_{Az} \approx 0{,}54 \quad \text{et} \quad \theta_{Az} \approx 67{,}5\ °C}$$

2) • Pour $x_B = 0{,}20$, la liquéfaction commence pour $\theta \approx 74\ °C$ et se termine pour $\theta \approx 70\ °C$.

• Pour $x_B = x_{Az}$, toute l'ébullition s'effectue à $\theta_{Az} \approx 67{,}5\ °C$.

• Pour $x_B = 0{,}90$, la liquéfaction commence pour $\theta \approx 77\ °C$ et se termine pour $\theta \approx 72{,}5\ °C$.

L'allure des courbes de refroidissement se déduit de ces valeurs (*doc.* 21b).



Doc. 21. a) *Diagramme binaire éthanol-benzène (* $x_B = x_{benzène}$ *) ;* **b)** *courbes de refroidissement.*

2.4. Applications des diagrammes à la distillation fractionnée

2.4.1. Distillation élémentaire

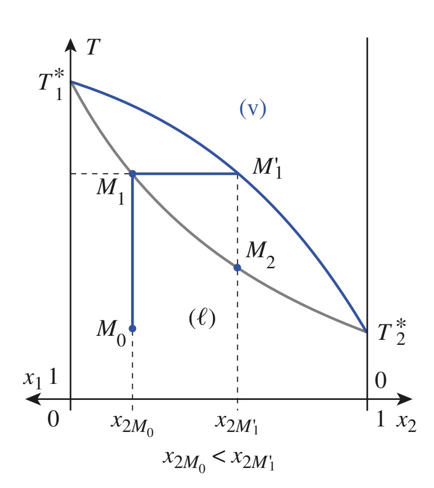
Indiquons son principe à l'aide du *document* 22.

Un liquide de composition x_{2M_0} est chauffé. En M_1, apparaît la première bulle de vapeur de composition $x_{2M'_1}(\text{v})$; la vapeur est plus riche que le liquide avec lequel elle est en équilibre en constituant le plus volatil (soit ici B_2).

Recondensée, cette vapeur émise en début d'ébullition donne un liquide de composition $x_{2M_2}(\ell) = x_{2M'_1}(\text{v})$, avec $x_{2M'_1}(\ell) > x_{2M_0}$: les deux constituants n'ont pas été complètement séparés, mais le condensat, représenté par M_2, est plus riche que le liquide de départ en le constituant le plus volatil.

2.4.2. Distillation fractionnée

Il s'agit de réaliser une suite de distillations élémentaires au sein d'un seul appareil, appelé **colonne à distiller**.

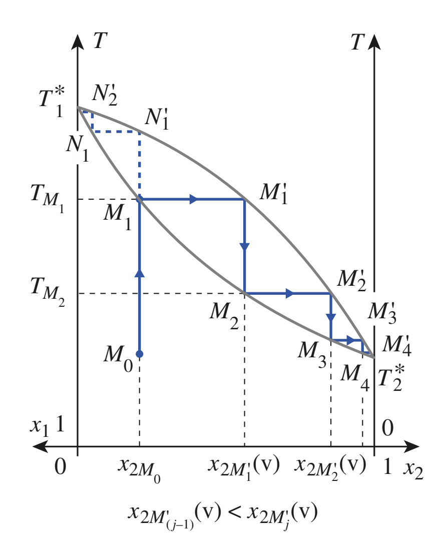


Doc. 22. *Principe de la distillation simple : la vapeur formée est plus riche en constituant le plus volatil, ici* B_2*, que le liquide dont elle provient.*

Le principe est donné au *document* 23 : un liquide de composition x_{2M_0} est porté à la température T_{M_1} ; la vapeur obtenue en début d'ébullition, de composition $x_{2M'_1}(\text{v})$, est recondensée à une température égale ou légèrement inférieure à T_{M_2}. Réchauffé, ce condensat bout et donne, en **début d'ébullition**, une vapeur de composition $x_{2M'_2}(\text{v})$, etc.

La vapeur émise est de plus en plus riche en constituant le plus volatil, soit B_2.

Ce principe est mis en œuvre en continu, dans l'industrie, dans des *colonnes à distiller à plateaux* et, au laboratoire, dans des *colonnes à distiller à pointes ou à garnissage.*



Doc. 23. *Vaporisations et condensations successives lors d'une distillation fractionnée : la vapeur s'enrichit en B_2 (trajet $M'_1, M'_2, M'_3, \ldots$) et le liquide s'enrichit en B_1 (trajet $M_1, N_1, N_2, N_3, \ldots$).*

Colonnes à distiller à plateaux

Le schéma de principe d'une telle colonne est donné au *document* 24.

Un gradient de température est réalisé de bas en haut ($T_{\text{bouilleur}} > T_{\text{tête de colonne}}$) ; la température de chaque plateau correspond à l'une des isothermes du diagramme du *document* 23.

La vapeur ascendante barbote dans le liquide et s'enrichit en constituant le plus volatil, ici B_2, alors que le liquide formé par condensation au niveau N descend partiellement au niveau $N - 1$, en s'enrichissant en liquide le moins volatil, ici B_1.

Si le nombre de plateaux est suffisant, B_2 pur est récupéré en tête de colonne : le **distillat** est entièrement composé du constituant le plus volatil pur (B_2). En revanche, le constituant le moins volatil (B_1) constitue le **résidu de distillation** dans le bouilleur.

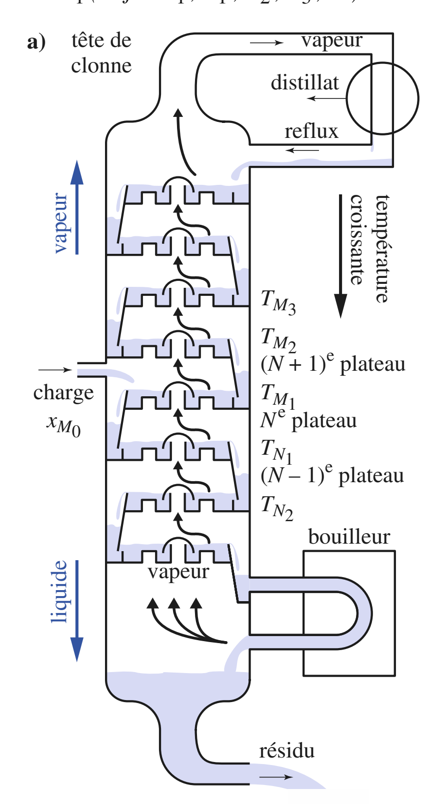
La colonne est régulièrement alimentée en liquide de composition x_{M_0} au niveau du plateau ayant cette composition.

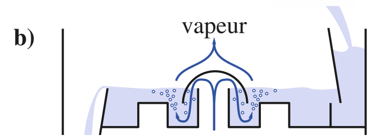
La distillation fractionnée d'un mélange binaire a généralement pour objet d'extraire et de purifier un seul des deux constituants, celui qui constitue le distillat.

Le nombre théorique minimal de plateaux que doit comporter une colonne pour réaliser la séparation totale des deux constituants B_1 et B_2 est égal au nombre de paliers qui apparaissent dans le diagramme binaire pour passer de M_0 aux extrémités du fuseau.

Industriellement, une colonne à distiller est souvent utilisée pour séparer les constituants d'un mélange complexe (distillation du pétrole). Pour cela, des vannes de soutirage régulièrement réparties sur la hauteur de la colonne permettent d'extraire des *coupes*(*).

(*) Dans la distillation du pétrole, une coupe correspond à un mélange d'hydrocarbures ayant des températures d'ébullition voisines.





Doc. 24. *Schéma de principe d'une colonne à distiller à plateaux :* **a)** *colonne ;* **b)** *détail d'un plateau.*

Colonnes à distiller de laboratoire

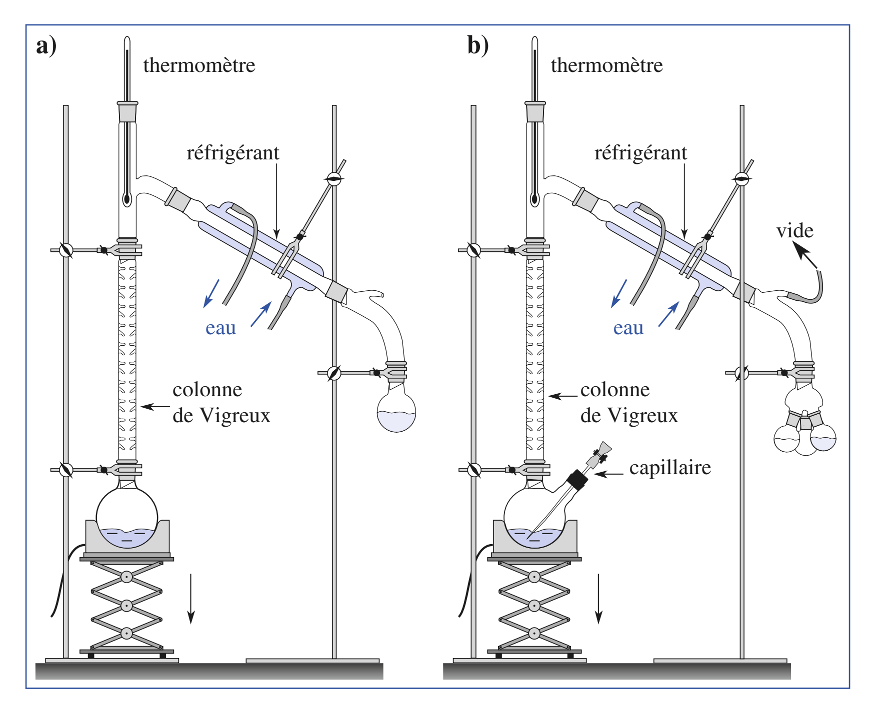
Elles ne possèdent pas réellement de plateaux, mais sont munies soit de pointes (colonnes de Vigreux), soit d'un garnissage en verre (*doc.* 25).

La vapeur monte lentement dans la colonne en se condensant partiellement au contact des parois ; elle s'enrichit progressivement en le constituant le plus volatil, ici B_2. Si la colonne est assez longue, B_2 arrive pur en tête de colonne.

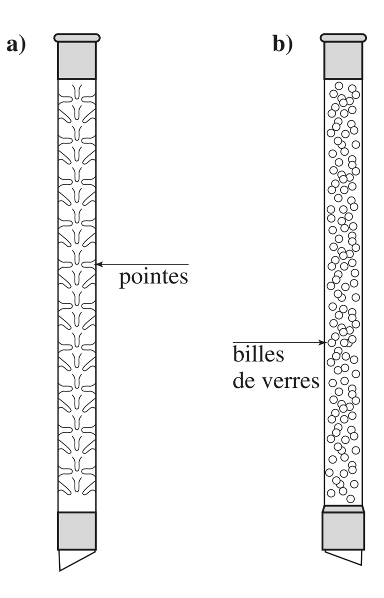
Une colonne à distiller est utilisée au laboratoire :

- pour extraire un produit B d'un mélange réactionnel après une synthèse ;
- pour purifier un corps B souillé par des traces d'une impureté C, moins volatile que B ; une telle opération est généralement appelée **rectification**.

La distillation peut être effectuée à la pression atmosphérique (*doc.* 26a) ou sous pression réduites (*doc.* 26b) pour les espèces peu volatiles présentant une température d'ébullition élevée à la pression atmosphérique.



Doc. 26. *Montage de distillation au laboratoire :*
a) *à la pression atmosphérique ;* **b)** *sous pression réduite.*



Doc. 25. *Colonnes à distiller de laboratoire :*
a) *à pointes (colonne de Vigreux) ;*
b) *à garnissage de verre (billes, tortillons...).*

2.4.3. Distillation fractionnée et azéotropie

Une construction analogue à celle présentée au *document* 23 permet de connaître le résultat de la distillation d'un mélange binaire dans le cas d'un diagramme présentant un point azéotrope (*doc.* 27 *et* 28).

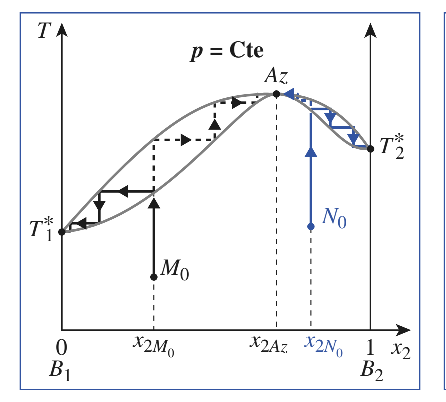
Dans tous les cas, la séparation des deux constituants est impossible. En effet, si, à l'une des extrémités de la colonne, on retrouve l'un des constituants du mélange, à l'autre extrémité, c'est le mélange azéotrope qui est récupéré[*].


▶ ***Pour s'entraîner : ex. 6, 7, 8 et 9.***

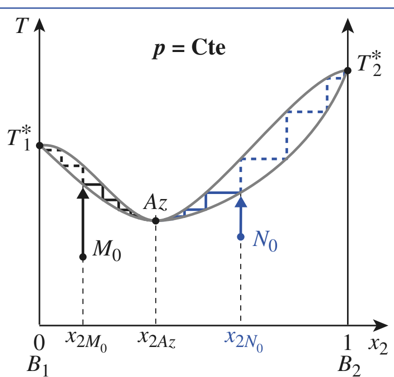
(*) • L'existence d'un azéotrope à 95 % d'éthanol en masse pour le mélange binaire eau-éthanol justifie la mention « *alcool à 95* » portée par les étiquettes de tels mélanges.

L'alcool à 95 est le résultat de la distillation fractionnée isobare, sous pression atmosphérique, de tout mélange binaire eau-éthanol.

• L'*éthanol absolu* ou éthanol pur ne peut être obtenu ainsi ; il peut être préparé par distillation de mélanges ternaires eau-éthanol-benzène par exemple.



Doc. 27. *Distillation isobare d'un mélange binaire présentant un azéotrope à maximum de température. Le distillat contient soit le liquide B_1 pur (cas d'un mélange initial M_0, avec $x_{2M_0} < x_{2Az}$), soit le liquide B_2 pur (cas d'un mélange initial N_0, avec $x_{2N_0} > x_{2Az}$) ; le résidu est constitué du mélange azéotrope.*



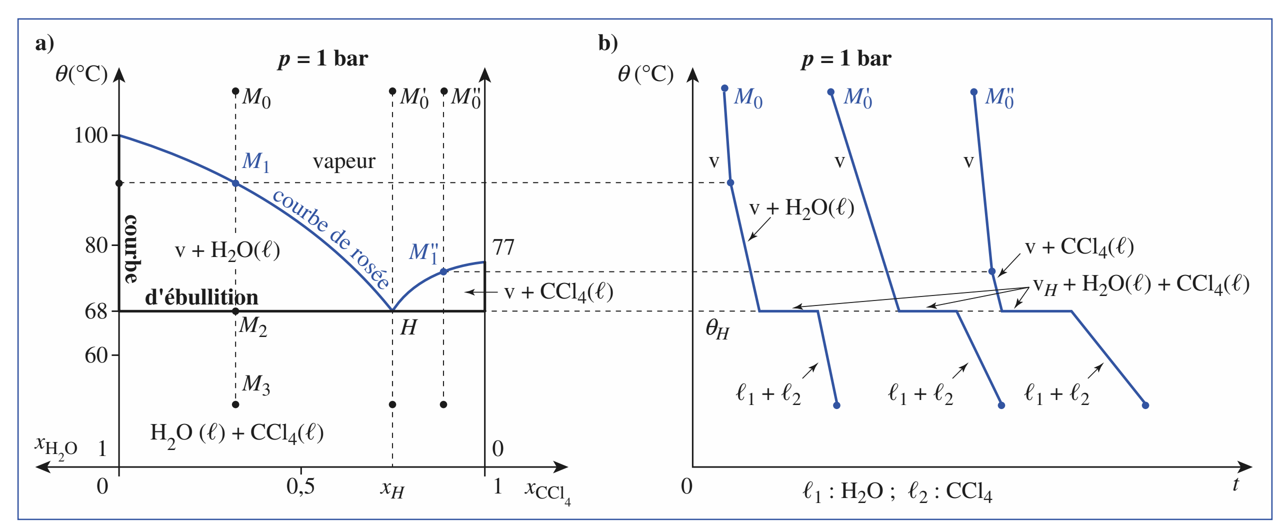
Doc. 28. *Distillation isobare d'un mélange binaire présentant un azéotrope à minimum de température. Le distillat est constitué du mélange azéotrope quel que soit le mélange distillé, alors que le résidu contient soit le liquide B_1 (cas d'un mélange initial M_0, avec $x_{2M_0} < x_{2Az}$), soit le liquide B_2 pur (cas d'un mélange initial N_0, avec $x_{2N_0} > x_{2Az}$).*

3 Diagrammes binaires avec miscibilité nulle à l'état liquide

Lorsque les constituants du mélange sont très différents, ce qui est le cas lorsque l'un des constituants est fortement polaire, l'autre étant apolaire, les liquides forment souvent deux phases distinctes : leur **miscibilité** est alors **nulle**. C'est le cas des systèmes eau-benzène ou eau-tétrachlorométhane, par exemple.

3.1. Étude du diagramme isobare

Le *document* 29a présente le diagramme isobare du système eau-tétrachlorométhane. La courbe de rosée présente un point anguleux, appelé **point d'hétéroazéotropie**, noté H.



Doc. 29. a) *Diagramme binaire isobare pour le système eau-tétrachlorométhane ;* **b)** *courbes de refroidissement.*

Étudions le refroidissement des mélanges représentés par les points M_0, M'_0 et M''_0.

■ En M_0, le système est entièrement à l'état de vapeur et $v = 2$(*).
En M_1, apparaît une première goutte de liquide dont on lit la composition sur la courbe d'ébullition : cette goutte est de l'**eau pure**.
De M_1 à M_2 (*doc.* 29a), de l'eau pure se condense, en équilibre avec la phase vapeur ; la variance est alors égale à 1. Le système étant diphasé, la composition de la phase vapeur est alors définie et décrit, de M_2 à H, la courbe de rosée de l'eau. Lorsqu'elle atteint la valeur x_H, cette courbe de rosée rencontre celle relative au tétrachlorométhane qui se condense alors lui aussi.
En H, deux phases liquides et une phase vapeur sont en équilibre, et la variance est nulle ; le système est alors totalement défini, en particulier les coordonnées de H, soit x_H et θ_H.
Une fois que toute la vapeur est condensée, la variance remonte à $v = 1$ et la température peut à nouveau décroître (de M_2 à M_3). La courbe de refroidissement $\theta = f(t)$ résume ces divers résultats (*doc.* 29b) : elle comporte un palier pour $\theta = \theta_H = 68$ °C.

■ Le refroidissement de la vapeur M''_0 s'étudie comme celui de la vapeur M_0 ; la seule différence est l'apparition en M''_1 de tétrachlorométhane liquide et non d'eau.

■ Le refroidissement de la vapeur M'_0 conduit à la condensation simultanée, en H, des deux liquides en équilibre avec la vapeur ; la température reste constante et égale à $\theta_H = 68$ °C. La courbe de refroidissement présente un palier, mais aucune rupture de pente hormis celles à θ_H (*doc.* 29b).

(*) Ne pas oublier que la pression est bloquée et qu'elle n'est donc pas une inconnue du système dans ces conditions.

Quel que soit le système binaire considéré, la température d'ébullition d'un mélange de liquides non miscibles est toujours inférieure à celles des corps purs pris à la même pression (*doc.* 31). Cette propriété est utilisée dans une technique de séparation de liquides, appelée l'**entraînement à la vapeur**.

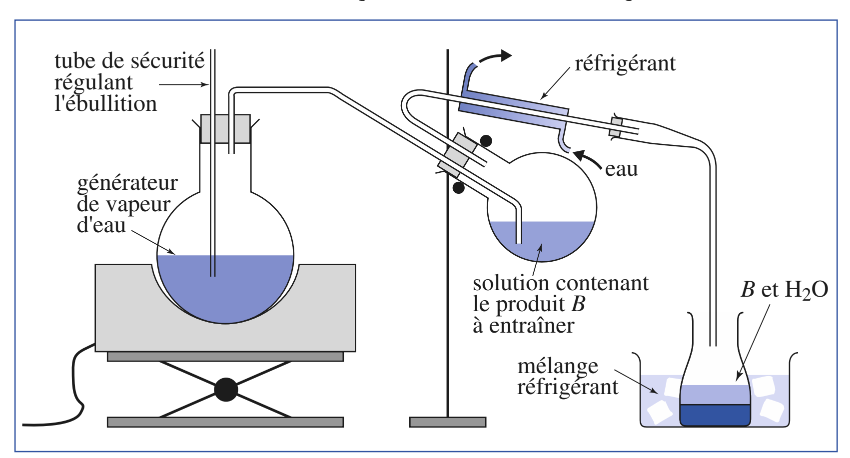
3.2. Entraînement à la vapeur

3.2.1. Description du procédé

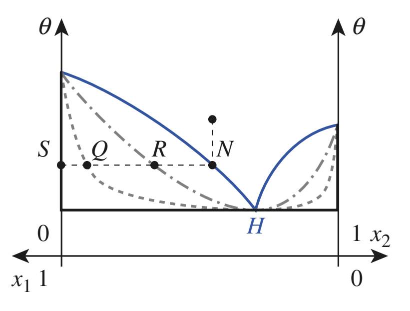
Il s'agit en général d'extraire un composé organique *B* volatil à l'aide d'un solvant *A* (souvent l'eau) avec lequel il n'est pas miscible à l'état liquide.

B est présent dans un mélange réactionnel à l'issue, le plus souvent, d'une synthèse ayant fait intervenir divers réactifs minéraux généralement ioniques et introduits en excès. Nous admettrons que, dans ces conditions, seuls *A* et *B* sont volatils.

Précisons cette manipulation dans le cas où le solvant *A* est de l'eau. Un générateur thermique fournit de la vapeur d'eau qui est envoyée dans le mélange à séparer (*doc.* 32) ; le mélange entre en ébullition à la température T_H , la vapeur qui apparaît alors a la composition x_H. Par condensation, cette vapeur donne un mélange d'eau et de *B* qu'il est ensuite possible de séparer par décantation, l'eau et *B* étant non miscibles à l'état liquide et de masses volumiques différentes.



Doc. 32. *Exemple de dispositif utilisé pour l'entraînement à la vapeur d'eau.*



Doc. 30. *Pour lire correctement un diagramme binaire de liquides non miscibles, on peut considérer que celui-ci résulte* ***formellement*** *de la déformation progressive d'un diagramme de liquides miscibles avec un point d'azéotropie. La composition du liquide en équilibre avec la vapeur, représenté par le point N, se lit en Q (ou en R) dans les cas de liquides miscibles avec azéotropie, et en S pour les liquides non miscibles.*

composé	température d'ébullition (°C)
eau	100
aniline	184
cyclohexanone	156
mélange eau-aniline	98,5
mélange eau-cyclohexanone	97

Doc. 31. *Températures d'ébullition, sous* 1,0 bar, *d'hétéroazéotropes et des corps purs mis en jeu.*

3.2.2. Quantités extraites

Dans un mélange de deux liquides non miscibles chacun des deux liquides bout comme s'il était seul, aussi :

Lors de l'ébullition de deux liquides non miscibles, la pression de vapeur est la somme des pressions de vapeur saturante de chacun des liquides purs à la température d'ébullition T_H du mélange hétéro-azéotrope :

$$p_{\text{éb}(H)} = p_1^*(T_H) + p_2^*(T_H)$$

Pour la vapeur supposée parfaite :

$$p_1 = x_{1H}(\text{v}) \cdot p = p_1^* \quad \text{et} \quad p_2 = x_{2H}(\text{v}) \cdot p = p_2^*$$

En admettant que toute la vapeur de composition x_H formée soit condensée, les quantités de liquides $n_1(\ell)$ et $n_2(\ell)$ obtenues après condensation valent :

$$n_1(\ell) = n_{1H}(\text{v}) \quad \text{et} \quad n_2(\ell) = n_{2H}(\text{v})$$

Ces quantités dépendent de p_1^* et p_2^* :

$$\frac{n_1(\ell)}{n_2(\ell)} = \frac{n_{1H}(\mathrm{v})}{n_{2H}(\mathrm{v})} = \frac{x_{1H}(\mathrm{v})}{x_{2H}(\mathrm{v})} = \frac{p_1^*}{p_2^*} \qquad (5.17)$$

La connaissance des pressions de vapeur saturante des deux liquides non miscibles permet de prévoir le rendement de l'extraction défini, par exemple, par le rapport $\frac{n_B}{n_{eau}}$.

L'entraînement à la vapeur d'eau, aussi appelé *hydrodistillation*, est utilisé en Chimie organique lorsque la substance à extraire possède une température d'ébullition élevée.

Application 3

Entraînement à la vapeur d'eau du benzaldéhyde

L'eau et le benzaldéhyde C_6H_5CHO *sont non miscibles à l'état liquide.*

Sous une pression totale de 1,0 bar*, un mélange d'eau et de benzaldéhyde bout à* 98 °C *; à cette température,* $p^*_{eau} = 0{,}926$ bar *et* $p^*_{benzaldéhyde} = 0{,}074$ bar.

Déterminer la masse minimale d'eau nécessaire pour entraîner 50,0 g *de benzaldéhyde dans ces conditions.*

Repérons l'eau par l'indice e et le benzaldéhyde par l'indice b.

D'après la relation **(5.17)** :

$$\frac{p_e^*}{p_b^*} = \frac{n_e(\ell)}{n_b(\ell)} = \frac{m_e/M_e}{m_b/M_b}$$

d'où : $$m_e = \frac{p_e^* \cdot M_e}{p_b^* \cdot M_b} \cdot m_b$$

soit :

$$\boldsymbol{m_e} = \frac{0{,}926 \times 18}{0{,}074 \times 106} \times 50{,}0 = \mathbf{106{,}3\ g}$$

En pratique on prendra une masse supérieure ($m_{eau} \approx 150$ g) afin de réaliser la manipulation en toute sécurité (pas de chauffage à sec de la verrerie, pas de désamorçage du tube de sécurité du *document* 32,…)

► *Pour s'entraîner : 11.*

CQFR

ÉBULLITION D'UN MÉLANGE BINAIRE

- Lorsque B_2 est plus volatil que B_1, la pression de vapeur saturante de B_2 est supérieure à celle de B_1 ($p_2^* > p_1^*$) à une température donnée, et la température d'ébullition de B_2 est inférieure à celle de B_1 ($T_2^* < T_1^*$) sous une pression donnée.
- L'ébullition isotherme d'un mélange s'effectue à pression variable ; l'ébullition isobare d'un mélange s'effectue à température variable.

QUANTITÉS DE MATIÈRE OU MASSES EN ÉQUILIBRE

Les quantités $n(\ell)$ et $n(\text{v})$ ou les masses $m(\ell)$ et $m(\text{v})$ de liquide et de vapeur en équilibre, se déterminent à partir des diagrammes binaires en utilisant le théorème des moments chimiques :

- Pour les quantités de matière $n(\ell)$ et $n(\text{v})$ (*doc.* 1) **:**

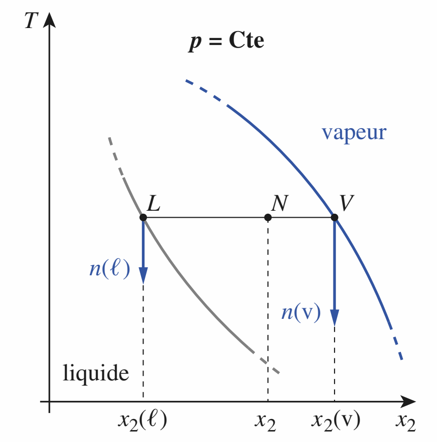
$$NL.n(\ell) = NV.n(\text{v}) \quad , \quad \text{soit} \quad \frac{n(\ell)}{n(v)} = \frac{NV}{NL} = \frac{x_2(\text{v}) - x_2}{x_2 - x_2(\ell)}$$

d'où : $n(\text{v}) = \dfrac{NL}{LV}.n \quad ; \quad n(\ell) = \dfrac{NV}{LV}.n, \quad \text{avec} \quad n = n(\ell) + n(\text{v})$

- Pour les masses $m(\ell)$ et $m(\text{v})$ (*doc.* 2) :

$$ML.m(\ell) = MV.m(\text{v}) \quad , \quad \text{soit} \quad \frac{m(\ell)}{m(v)} = \frac{MV}{ML} = \frac{w_2(\text{v}) - w_2}{w_2 - w_2(\ell)}$$

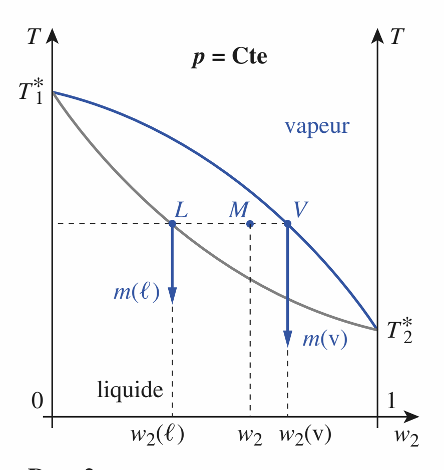
d'où : $m(\text{v}) = \dfrac{ML}{LV}.m \quad ; \quad m(\ell) = \dfrac{MV}{LV}.m \quad , \quad \text{avec} \quad m = m(\ell) + m(\text{v})$



Doc. 1

MÉLANGES AZÉOTROPES

Lorsque les courbes d'ébullition et de rosée présentent un extremum commun Az, le mélange correspondant à cette composition constitue un **mélange azéotrope**.
Lorsque le diagramme isobare présente un maximum, le diagramme isotherme présente un minimum et inversement.
Lors de l'ébullition isobare d'un mélange azéotrope, le liquide et la vapeur ont exactement la même composition. La variance du système est alors nulle : la température et la composition du système restent constantes.
De même, lors de l'ébullition isotherme d'un mélange azéotrope, $x_{Az}(\text{v}) = x_{Az}(\ell)$ et la pression totale reste constante.



Doc. 2.

DISTILLATION FRACTIONNÉE

Le nombre théorique minimal de plateaux que doit comporter une colonne à distiller pour réaliser la séparation totale des deux constituants est égal au nombre de paliers qui apparaissent dans le diagramme binaire pour passer du point représentatif du mélange initial aux extrémités du fuseau.

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS



Fractions massiques, fractions molaires (I)

1) Un mélange liquide est constitué de $n_1 = 10$ moles d'eau H_2O et de $n_2 = 15$ moles d'éthanol C_2H_5OH. Déterminer ses fractions molaire et massique en éthanol.

2) Un mélange liquide d'acide acétique CH_3CO_2H et d'acide formique HCO_2H contient 120 g d'acide acétique et sa fraction massique en acide formique est $\omega_2 = 0{,}45$. En déduire :

a) la masse totale du mélange ;

b) la masse d'acide formique présente ;

c) la composition du mélange en fractions molaires.

3) On considère un mélange équimolaire en benzène C_6H_6 et toluène $C_6H_5\text{-}CH_3$. Déterminer sa composition en fractions massiques.

4) On considère un mélange équimassique en hexane C_6H_{14} et heptane C_7H_{16}. Déterminer sa composition en fractions molaires.



Fractions massiques, fractions molaires (II)

1) Une solution aqueuse d'acide nitrique HNO_3 a une concentration $C = 8{,}44$ mol.L^{-1} en acide nitrique ; sa masse volumique vaut $\mu = 1{,}266$ g.cm^{-3}. Déterminer sa composition en fraction massique et en fraction molaire en acide nitrique.

2) Une solution aqueuse commerciale d'ammoniac NH_3 a une densité par rapport à l'eau $d = 0{,}882$ et contient 32,5 % d'ammoniac en masse. Déterminer sa composition en fraction massique et en fraction molaire en ammoniac.

Donnée :
Masse volumique de l'eau : $\mu_{eau} = 1{,}00$ g.cm^{-3}.



Pressions partielles, pression totale, fractions molaires

1) Le tableau ci-dessous donne en millimètres de mercure (mm Hg), à 25 °C, la pression partielle de l'eau H_2O, soit p_1, et la pression partielle du propan-1-ol $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$, soit p_2, dans la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide de ces deux espèces pour différents mélanges :

Mélange	1	2	3	4	5
p_1 (mm Hg)	23,2	22,7	21,7	13,4	8,1
p_2 (mm Hg)	10,0	12,7	14,2	17,8	19,4

a) Pour chaque mélange déterminer la pression totale et les fractions molaires x_1(v) et x_2(v) en phase vapeur. **SOS**

b) Pour le mélange 3, déterminer la fraction massique en eau dans la phase vapeur.

2) Le tableau ci-dessous donne en hectopascal (hPa), à 20 °C, la fraction molaire du tétrachlorométhane CCl_4 en phase liquide, soit $x_2(\ell)$, la fraction molaire du méthanol $CH_3\text{-}OH$ en phase vapeur, soit x_1(v), et la pression partielle en tétrachlorométhane, soit p_2, dans la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide de ces deux espèces pour différents mélanges.

Mélange	1	2	3	4	5
$x_2(\ell)$	0,05	0,10	0,20	0,70	0,95
x_1(v)	0,77	0,65	0,55	0,46	0,34
p_2 (hPa)	36,0	62,0	90,0	113	119

a) Pour chaque mélange déterminer les fractions molaires x_2(v) et $x_1(\ell)$, la pression totale et la pression du méthanol dans la phase vapeur soit p_1. **SOS**

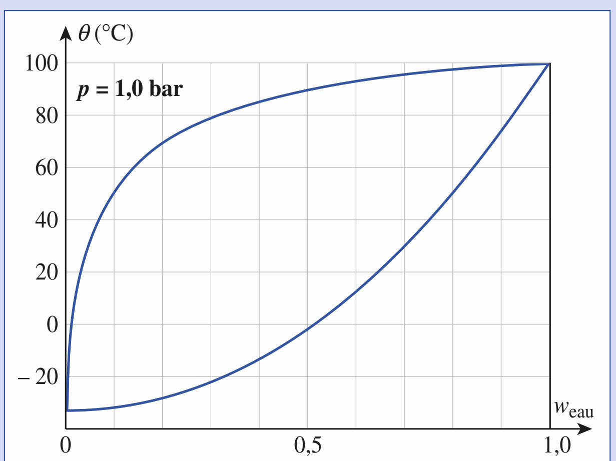
b) Pour le mélange 4, calculer les fractions massiques en méthanol dans chacune des phases.

SOS : *Utiliser la loi de Dalton $p_i = x_i(\text{v}).p$ et la relation $x_1^{\varphi} + x_2^{\varphi} = 1$ pour les deux constituants dans la phase φ (vapeur ou liquide).*



Diagramme isobare de l'eau et de l'ammoniac

Le diagramme binaire isobare de l'eau et de l'ammoniac est donné au document ci-dessous ; la composition est exprimée en fraction massique.



1) Déterminer la composition en fraction massique et en fraction molaire d'une solution aqueuse saturée d'ammoniac en équilibre avec sa vapeur à 20 °C, puis à 60 °C. En déduire la quantité maximale de gaz ammoniac qu'on peut dissoudre, à ces deux températures, dans un volume $V = 1{,}0$ L d'eau ($\rho(H_2O) = 1{,}0$ g.cm^{-3}).

2) Soit un mélange contenant initialement à l'état liquide 50 g d'eau et 150 g d'ammoniac.

Déterminer :

a) la température à laquelle apparaît la première bulle de gaz lors du chauffage de ce mélange et sa composition ;

b) la masse et la composition de chacune des phases en équilibre à 40 °C ;

c) la température à laquelle se termine la vaporisation, et la composition de la dernière bulle de gaz qui se forme.



5 Mélange isobare dioxygène-diazote

La tableau suivant donne les compositions, en fractions molaires des phases liquide et vapeur du système dioxygène-diazote en équilibre, à la température *T* sous 1,0 bar.

T(K)	77,3	78,0	79,0	80,0	82,0	84,0	86,0	88,0	90,1
$x_{O_2}(v)$	0	0,022	0,068	0,120	0,236	0,369	0,522	0,696	1,00
$x_{O_2}(\ell)$	0	0,081	0,216	0,334	0,522	0,662	0,778	0,885	1,00

1) Construire le diagramme isobare liquide-vapeur pour ce système. Indiquer le nom donné à chaque courbe et la variance du système dans chacun des domaines délimités par ces deux courbes.

2) L'air peut être considéré, en première approximation, comme un mélange constitué en volume de 1/5 de O_2 et de 4/5 de N_2. Déterminer la température d'ébullition et la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide à cette température.

3) Calculer la quantité et la composition de chacune des phases en équilibre lorsque 10,0 mol d'air liquide sont portées à 80 K.



6 Diagramme isobare du 2-méthyl-propan-1-ol et du propan-2-ol

Le diagramme isobare du mélange binaire formé par le propan-2-ol C_3H_8O (noté 2) et du 2-méthylpropan-1-ol $C_4H_{10}O$ (noté 1) est donné au document ci-après ; la composition est exprimée en fraction molaire.

1) Déterminer les températures d'ébullition de ces deux alcools ; identifier la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

2) On chauffe, sous 1,0 bar, un mélange *A* contenant 1,5 mol de propan-2-ol et 3,5 mol de 2-méthylpropan-1-ol. Déterminer :

a) la température à laquelle commence l'ébullition, et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme ;

b) la température à laquelle se termine l'ébullition, et la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît ;

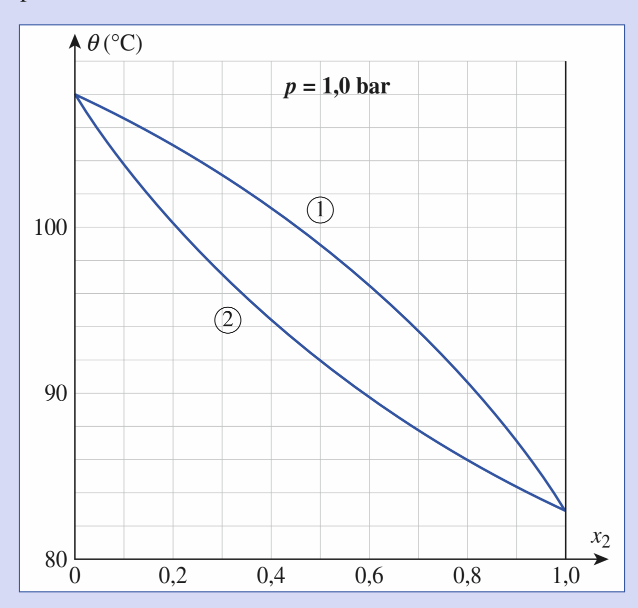
c) les quantités de vapeur et de liquide en équilibre à 100 °C, et la composition de chacune des phases.

3) Déterminer la température à laquelle commence l'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme lorsqu'un mélange de composition, en fraction massique, $w_2(\ell) = 0,40$ est chauffé.

4) On réalise la distillation fractionnée d'un mélange *B* équimassique en ces deux alcools. Déterminer :

a) la fraction molaire du propan-2-ol dans ce mélange, et la température d'ébullition commençante ;

b) le nombre théorique minimal de plateaux que doit comporter la colonne à distiller.



7 *Diagramme isotherme acétone-chloroforme

Le tableau suivant donne les pressions partielles d'acétone ($p_{acét.}$) et de chloroforme ($p_{chl.}$) en équilibre, à 35 °C, avec leur solution, pour diverses compositions exprimées en fractions molaires :

$x_{chl.}(\ell)$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$p_{chl.}$(mm Hg)	0	35	82	142	219	293
$p_{acét.}$(mm Hg)	347	270	185	102	37	0

1) Les températures d'ébullition de ces deux corps purs, sous 1,0 bar, sont de 61,2 °C et 56,2 °C ; attribuer ces deux températures en justifiant votre choix.

2) Tracer le graphe donnant la pression totale *p* du système en fonction de $x_{chl.}(\ell)$. En déduire la pression à laquelle commence à bouillir, à 35 °C, un mélange ayant une fraction molaire en chloroforme égale à 0,15.

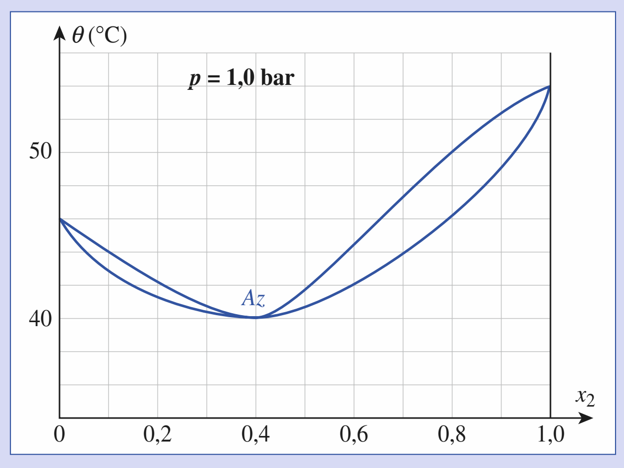
3) Pour chaque couple de pression donnée, déterminer la composition de la phase gazeuse, soit $x_{chl.}(v)$, puis tracer $p = f(x_{chl.}(v))$. Préciser la particularité du diagramme binaire ainsi tracé.

4) Indiquer s'il est possible de séparer un mélange d'acétone et de chloroforme par distillation isobare.



8 Diagramme isobare du sulfure de carbone et du méthanoate d'éthyle

Le diagramme isobare du mélange binaire formé par le sulfure de carbone (noté 1) et du méthanoate d'éthyle (noté 2) est donné au document ci-dessous ; la composition est exprimée en fraction molaire.



1) Indiquer lequel de ces constituants a la pression de vapeur saturante la plus élevée.

2) Préciser les coordonnées du point Az et les propriétés que présente le mélange de composition x_{2Az}.

3) Tracer les courbes de refroidissement des mélanges gazeux de composition $x_2(\text{v}) = 0$; $x_2(\text{v}) = 0{,}20$; $x_2(\text{v}) = x_{2Az}$; $x_2(\text{v}) = 0{,}70$ et $x_2(\text{v}) = 1{,}0$, en précisant les températures remarquables.

4) Indiquer les compositions du distillat et du résidu obtenus lors de la distillation d'un mélange lorsque, initialement :

a) $x_2(\ell) = 0{,}10$;

b) $x_2(\ell) = 0{,}70$.



9 Diagramme isobare eau-acide nitrique

Le diagramme binaire isobare de l'eau et de l'acide nitrique est donné au document ci-après ; la composition est exprimée en fraction massique.

1) Préciser le nom donné : au point A ; à la courbe **(1)** ; à la courbe **(2)**. Déterminer les coordonnées de A ; calculer la fraction molaire de l'acide nitrique en ce point.

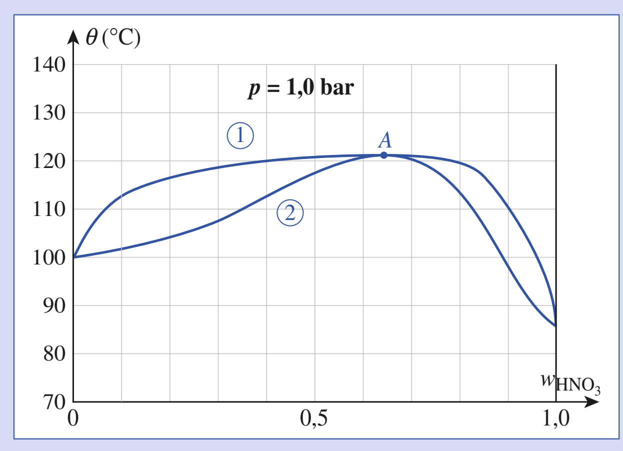
2) L'analyse d'un échantillon du mélange obtenu lors de la préparation industrielle de l'acide nitrique donne :

• quantité totale d'eau et d'acide nitrique $n = 4{,}00$ mol ;

• quantité d'acide nitrique $n_{HNO_3} = 0{,}30$ mol.

Déterminer la température à laquelle ce mélange commence à bouillir.

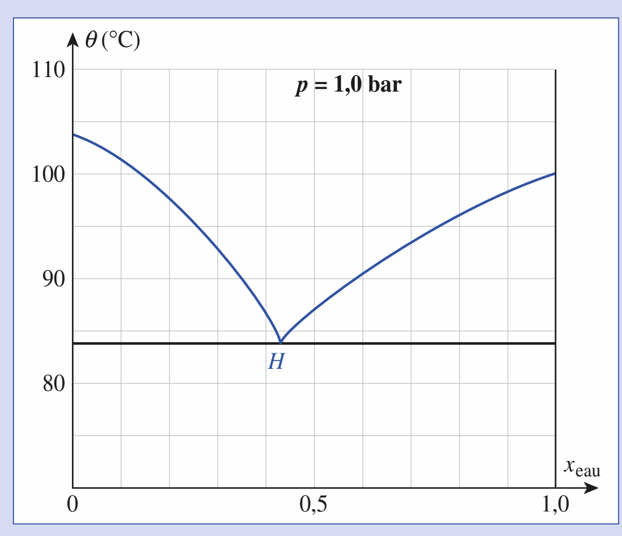
3) On porte à $\theta' = 110$ °C l'échantillon analysé ci-dessus ; calculer la masse et la composition de chacune des phases alors en équilibre.



(D'après Concours communs Polytechniques MP.)

10 Diagramme isobare toluène-eau

Le diagramme binaire isobare toluène(C_7H_8)-eau est donné au document ci-dessous ; la composition est exprimée en fraction molaire d'eau.



1) Comment appelle-t-on le point H ? Préciser ses coordonnées en fraction molaire et en fraction massique.

2) Tracer les courbes de refroidissement pour des mélanges de vapeur de compositions $x_{eau}(\text{v}) = 0{,}20$; $x_{eau}(\text{v}) = x_H$ et $x_{eau}(\text{v}) = 0{,}60$, en précisant les températures de changement de pente et les espèces en équilibre.

3) On refroidit, jusqu'à 90 °C, une quantité $n = 10{,}0$ mol d'un mélange de vapeur d'eau et de toluène de composition initiale $x_{eau}(\text{v}) = 0{,}70$. Calculer la quantité et la composition de chacune des phases alors en équilibre.

UTILISATION DES ACQUIS



*Entraînement à la vapeur

L'eau et le bromobenzène C_6H_5Br sont totalement non miscibles à l'état liquide. Les pressions de vapeur saturante de l'eau et du bromobenzène en fonction de la température sont données dans le tableau suivant :

θ(° C)	30	40	50	60	70	80	90	100
p^*_{eau} (mm Hg)	32	55	92	149	233	355	525	760
$p^*_{C_6H_5Br}$ (mm Hg)	6	10	17	28	44	66	98	141

1) Tracer les graphes $p^*_{eau} = f(\theta)$ et $p^*_{C_6H_5Br} = g(\theta)$.

2) On considère un système dans lequel les deux liquides sont en équilibre avec la vapeur à la température θ et sous une pression p. Tracer, en justifiant, le graphe $p = h(\theta)$.

3) Déduire de ces graphes la température d'ébullition d'un mélange eau-bromobenzène, sous une pression de 760 mm de Hg, et la composition de la phase vapeur à l'ébullition.

4) En admettant que toute la vapeur récupérée lors d'un entraînement à la vapeur soit recondensée, déterminer la masse d'eau et de bromobenzène ainsi obtenue à partir d'une masse $m = 100{,}0$ g de vapeur.



*Entraînement de l'aniline à la vapeur d'eau

Le mélange eau H_2O-aniline C_6H_7N présente un point hétéroazéotrope à 98,5 °C, la pression partielle de l'eau à cette température étant de 717 mm de Hg et celle de l'aniline de 43 mm de Hg. Sous une pression de 760 mm de Hg, l'eau bout à 100 °C et l'aniline à 184 °C.

1) Déterminer la fraction massique en aniline de la vapeur dans le cas du mélange hétéroazéotrope.
Tracer l'allure du diagramme binaire isobare $\theta = f(w_{eau})$, sous 760 mm de Hg, pour le mélange eau-aniline.

2) Indiquer la nature du liquide qui apparaît lors du refroidissement isobare d'une vapeur eau-aniline de fraction molaire :

a) $x_{aniline} = 0{,}05$;

b) $x_{aniline} = 0{,}30$.

3) À l'aide d'un dispositif analogue à celui présenté dans le cours au *document* 32, on souhaite extraire de l'aniline d'un mélange dont elle est le seul constituant volatil.

Déterminer la masse d'eau minimale nécessaire pour extraire une masse $m = 1{,}00$ kg d'aniline.



**Diagramme isotherme

On considère le système méthanol (CH_3OH)-tétrachlorométhane (CCl_4) à 20 °C. L'analyse des phases gazeuse et liquide pour diverses compositions initiales conduit au tableau suivant :

x_{CH_3OH} (ℓ)	1,0	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50
x_{CH_3OH} (v)	1,0	0,65	0,55	0,51	0,49	0,48
p(bar)	0,126	0,178	0,200	0,207	0,210	0,211

x_{CH_3OH} (ℓ)	0,40	0,30	0,20	0,10	0
x_{CH_3OH} (v)	0,47	0,46	0,45	0,43	0
p(bar)	0,211	0,210	0,209	0,204	0,119

1) Indiquer les pressions de vapeur saturante du méthanol et du tétrachlorométhane à 20 °C.

2) Tracer les graphes $p = f(x_{CH_3OH}(v))$ et $p = g(x_{CH_3OH}(\ell))$.
En déduire les coordonnées du point azéotrope.

3) On considère une quantité $n = 5$ mol d'un mélange liquide de tétrachlorométhane et de méthanol de composition $x_{CH_3OH}(\ell) = 0{,}35$.

a) Déterminer sa pression d'ébullition commençante, sa pression d'ébullition finissante et la composition de la dernière goutte qui disparaît.

b) Déterminer la quantité et la composition de chacune des phases en équilibre sous une pression $p = 0{,}200$ bar .

4) On considère un mélange liquide obtenu en mélangeant une masse $m_1 = 220$ g de tétrachlorométhane et une masse $m_2 = 100$ g de méthanol. Déterminer la masse et la composition de chacune des phases en équilibre sous une pression $p = 0{,}190$ bar .

Diagrammes d'Ellingham



Introduction

*Les métaux, à l'exclusion des métaux nobles (*Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Hg*…), ne se rencontrent que très rarement dans la nature à l'état de corps simples (*métal natif*). Leurs minerais sont des formes combinées oxydées (oxydes, halogénures, carbonates, phosphates, sulfures, sulfates, nitrates…). Certains éléments chimiques apparaissent en outre sous des formes anioniques : l'aluminium dans la bauxite, le silicium dans les silicates, par exemple.*

Leur extraction s'avère relativement complexe dans la mesure où les procédés industriels mis en jeu font, en général, intervenir plusieurs étapes. Avec les carbonates et les sulfures, la première étape consiste en une calcination à température peu élevée avec libération de dioxyde de carbone pour les premiers, et un grillage à l'air avec formation de dioxyde de soufre pour les seconds.

L'extraction du métal intervient le plus souvent par réduction de l'oxyde métallique, d'où l'intérêt de bien connaître les équilibres de formation des différents oxydes *afin d'établir les conditions thermodynamiques qui régissent leurs éventuelles réactions avec divers agents réducteurs, d'une part, le processus de* corrosion par voie sèche *des métaux par suite de leur oxydation à l'air, d'autre part.*

Les aspects cinétiques de ces réactions, bien qu'importants à température peu élevée, ne sont généralement pas pris en compte.

Les conséquences en sont examinées au point de vue industriel, les réducteurs usuels étant alors le carbone C*, le monoxyde de carbone* CO *et le dihydrogène* H_2.

OBJECTIFS

- Savoir reconnaître les réactions rédox par voie sèche.
- Savoir alors établir, à partir des données thermodynamiques, l'équation d'Ellingham qui décrit l'évolution thermique d'un couple rédox oxyde/corps simple.
- Utiliser cette équation pour définir le seuil de corrosion d'un métal par le dioxygène.
- Savoir utiliser le diagramme d'Ellingham pour comparer les couples rédox oxyde/corps simple entre eux, et en déduire les conditions de réduction d'un oxyde, par un corps simple (métal, non métal) ou un autre oxyde, par voie sèche.
- Savoir construire et interpréter le diagramme d'Ellingham pour les chlorures, les sulfures…
- Préciser les conditions thermodynamiques et cinétiques d'utilisation des principaux réducteurs industriels.

PRÉREQUIS

- Notions d'oxydant et de réducteur (*cf.* 1*re année*).
- Grandeurs standard de réaction : $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r C_p^0$, $\Delta_r G^0$ (*cf. chap.* 2).
- Enthalpie libre (*cf. chap.* 1) et affinité chimique d'une réaction (*cf. chap.* 3).
- Déplacements d'équilibres (*cf. chap.* 4).

1 Réactions rédox par voie sèche

1.1. Oxygène et oxydes

1.1.1. Oxygène

Dans l'écorce terrestre dont il constitue l'élément le plus abondant (46,4 % en masse), loin devant le silicium (27,7 %) et l'aluminium (8,1 %), l'élément oxygène est présent sous forme d'oxydes solides et d'eau. Il représente aussi, sous forme de dioxygène au sol (*doc.* 1) et d'ozone dans la stratosphère, 23 % de la masse de l'atmosphère.

Réactif de base de l'industrie, le dioxygène utilisé est généralement celui de l'air quand la présence de diazote n'est pas gênante. Dans le cas contraire, le dioxygène est essentiellement obtenu, à l'état liquide, par distillation fractionnée de l'air. Dans l'industrie chimique, le dioxygène est principalement utilisé en sidérurgie (60 m^3 de dioxygène consommés par tonne d'acier produit) et en synthèse organique (méthanol, éthanal…) ou minérale (oxydes, explosifs…) ; il sert aussi de comburant (soudure au chalumeau en chaudronnerie, fusées spatiales, domaine de la santé).

gaz	formule	volume (en %) ((*) en ppm)
diazote	N_2	78,09
dioxygène	O_2	20,95
argon	Ar	0,93
dioxyde de carbone	CO_2	0,03
néon	Ne	18(*)
hélium	He	5,2(*)
méthane	CH_4	1,1(*)
krypton	Kr	1,1(*)
dihydrogène	H_2	0,50(*)
hémioxyde d'azote	N_2O	0,27(*)
monoxyde de carbone	CO	0,19(*)
xénon	Xe	0,08(*)
ozone	O_3	0,01(*)

Doc. 1. *Composition moyenne de l'air sec au sol (*1 ppm *équivaut à* 10^{-4} %*). La teneur en vapeur d'eau, de* 0,53 % *en moyenne, atteint parfois* 5 % *sur les côtes équatoriales Sous-le-Vent.*

1.1.2. Oxydes

Les oxydes, de formule générale M_xO_y, résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre élément : seuls les premiers gaz nobles (He, Ne, Ar) ne donnent pas de combinaisons. De très nombreux métaux (alcalins, alcalino-terreux, Al, Cr, Mn, Fe…) et non-métaux (B, S, P, C, Si) *brûlent* dans le dioxygène. Très fréquemment exothermiques, les réactions chimiques mises en jeu, dites **réactions de combustion**, sont fortement liées aux conditions cinétiques ; selon les cas, elles s'avèrent lentes (Al à froid, Fe porté au rouge) ou vives (apparition d'une flamme). Elles sont parfois spectaculaires, puisque souvent spontanées dans le cas des alcalins (feux de sodium, hantise des exploitants des centrales nucléaires à surgénérateur). Les métaux nobles (colonne **11** du Tableau périodique), les halogènes (colonne **17**) et l'azote (à l'exception de la formation des oxydes NO_x dans la haute atmosphère) ne réagissent qu'indirectement.

Les composés oxygénés se caractérisent, suite à la très forte électronégativité de l'élément oxygène ($\chi(O) = 3{,}5$), par la présence, au moins formelle, d'ions oxyde O^{2-} (n.o. = – II), avec pour seules exceptions le fluorure OF_2 (n.o. = + II) ou les peroxydes, tels H_2O_2, et superoxydes, comme KO_2, qui comportent respectivement les groupements O_2^{2-} et O_2^-.

En outre, le caractère acide ou basique d'un oxyde M_xO_y en solution aqueuse dépend, dans une large mesure :

• de la différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi(O) - \chi(M)$ entre l'oxygène et l'élément M considéré : oxyde ionique à caractère basique si $\Delta\chi$ est important, oxyde covalent à caractère acide si $\Delta\chi$ est faible ;

• du degré d'oxydation(*) de M dans l'oxyde M_xO_y $\left(\text{n.o.}(M) = 2\,\frac{y}{x}\right)$: renforcement du caractère acide lorsque n.o. augmente, d'où l'intérêt de bien identifier la valeur n.o. à partir du nom même de l'oxyde considéré (*doc.* 2).

(*) Les notions de *degré d'oxydation* et de *nombre d'oxydation* sont strictement équivalentes.

<u>*Remarque :*</u>

Certains oxydes se caractérisent par la présence simultanée d'un même élément à deux degrés d'oxydation différents. C'est le cas de la magnétite Fe_3O_4 *dans laquelle le fer présente les* n.o. + II *et* + III *(un ion* Fe^{2+} *et deux ions* Fe^{3+}*).*

x/y	n.o.	préfixe	exemple	nom usuel	nom officiel
0,5	+ I	hémi	Cl_2O	hémioxyde de chlore	oxyde de chlore (I)
1,0	+ II	mono	NiO	monoxyde de nickel	oxyde de nickel (II)
1,5	+ III	sesqui	Cr_2O_3	sesquioxyde de chrome	oxyde de chrome (III)
2,0	+ IV	di	MnO_2	dioxyde de manganèse	oxyde de manganèse (IV)
2,5	+ V	–	V_2O_5	pentaoxyde de divanadium	oxyde de vanadium (V)
3,0	+ VI	tri	SO_3	trioxyde de soufre	oxyde de soufre (VI)
3,5	+ VII	–	Re_2O_7	heptaoxyde de dirhénium	oxyde de rhénium (VII)
4,0	+ VIII	tétra	OsO_4	tétraoxyde d'osmium	oxyde d'osmium (VIII)

Doc. 2. *Nomenclature des oxydes M_xO_y en Chimie minérale.*

1.2. Réactions et couples rédox

De très nombreuses réactions chimiques conduisent à la formation d'un oxyde M_xO_y par combustion d'une espèce B dans le dioxygène gazeux(*). Selon la nature de B, elles se décomposent en trois catégories :

• B est un métal, le manganèse par exemple (n.o.(Mn) = 0) :

$$2\,Mn(s) + O_2(g) \;=\; 2\,MnO(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,II) \qquad (\boldsymbol{A})$$

$$4\,Mn(s) + 3\,O_2(g) \;=\; 2\,Mn_2O_3(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,III) \qquad (\boldsymbol{B})$$

$$Mn(s) + O_2(g) \;=\; MnO_2(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,IV) \qquad (\boldsymbol{C})$$

$$4\,Mn(s) + 7\,O_2(g) \;=\; 2\,Mn_2O_7(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,VII) \qquad (\boldsymbol{D})$$

• B est un non-métal, le phosphore par exemple (n.o.(P) = 0) :

$$P_4(s) + 3\,O_2(g) \;=\; P_4O_6(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,III) \qquad (\boldsymbol{E})$$

$$P_4(s) + 5\,O_2(g) \;=\; P_4O_{10}(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,V) \qquad (\boldsymbol{F})$$

• B est un sous-oxyde $M_{x'}O_{y'}$, de degré d'oxydation $\text{n'.o.}(M) = 2\,\frac{y'}{x'} < \text{n.o.}(M)$:

$$(\text{n'.o.} = +\,III) \qquad 2\,Mn_2O_3(s) + 4\,O_2(g) \;=\; 2\,Mn_2O_7(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,VII) \qquad (\boldsymbol{G})$$

$$(\text{n'.o.} = +\,III) \qquad P_4O_6(s) + 2\,O_2(g) \;=\; P_4O_{10}(s) \qquad (\text{n.o.} = +\,V) \qquad (\boldsymbol{H})$$

Dans toutes les réactions (A) à (H), l'élément oxygène, qui atteint son état d'oxydation minimal – II, gagne formellement deux électrons, il est donc réduit.

Ces électrons ne pouvant provenir que de l'espèce B elle-même, il y a nécessairement oxydation de celle-ci, le degré d'oxydation n.o. de l'un des éléments constitutifs de B (Mn ou P dans les exemples précédents) augmentant alors.

Par analogie avec les réactions rédox en solution aqueuse vues en première année :

$$a\,\text{Ox(aq)} + n\,e^- = b\,\text{Red(aq)} \qquad (\boldsymbol{\alpha})$$

l'espèce $\boldsymbol{B}$(**) constitue alors l'**espèce réduite** d'un couple rédox dont l'oxyde $\boldsymbol{M_xO_y}$ est l'**espèce oxydée conjuguée**.

Dans ces conditions, l'association d'une espèce oxydée, l'**oxydant** $\mathbf{Ox}_i$ ($\text{Ox}_i \equiv M_xO_y$), et d'une espèce réduite, le **réducteur** $\mathbf{Red}_i$ ($\text{Red}_i \equiv M, M_{x'}O_{y'}$), se traduit par une relation générale de la forme :

$$a'\,\text{Ox}_i = b'\,\text{Red}_i + n\,O_2(g) \qquad (\boldsymbol{\beta})$$

dans laquelle les deux membres conjugués d'un couple rédox sont liés par l'intermédiaire du dioxygène(***). Selon la nature de B, le couple Ox_i/Red_i sera noté M_xO_y/M ou $M_xO_y/M_{x'}O_{y'}$.

(*) Les équations s'écrivent normalement, en accord avec les recommandations de l'U.I.C.P.A., avec des nombres stœchiométriques ν_i entiers les plus petits possibles.

(**) Dans toute la suite de ce chapitre, il ne sera fait aucune différence entre le caractère de la liaison chimique de l'espèce B (de n.o. = 0) métal et celui du non-métal.

La terminologie **corps simple** s'applique indifféremment à un métal ou à un non-métal.

(***) Selon la définition donnée en première année, la réaction (β) comporte en fait deux couples rédox :
• le couple M_xO_y/M, où intervient la variation Δn.o. du nombre d'oxydation de l'élément M ;
• le couple O_2/M_xO_y, où intervient la variation Δn.o. du nombre d'oxydation de l'élément oxygène.
Nous particularisons l'étude du couple M_xO_y/M.

Ce type de réaction (β) peut être généralisé par remplacement du dioxygène par une autre espèce, gazeuse ou solide *(cf.* § 3.3.*)* et porte le nom de **réaction rédox par voie sèche**.

Il constitue alors la généralisation à des réactions solide-gaz (tels les exemples (*A*) à (*H*) précédents, mais aussi à des réactions liquide-gaz ou gaz-gaz (*cf.* § 2.2.1.)) de la notion de couple rédox, limitée jusqu'ici au domaine des solutions aqueuses. Toute notion développée sur les réactions rédox en solution aqueuse peut ainsi s'étendre aux réactions rédox par voie sèche.

Le fait qu'un même élément, par exemple le manganèse dans les réactions (*A*) à (*D*), puisse posséder plusieurs degrés d'oxydation stables rend impérative la connaissance des conditions d'existence des différentes espèces auxquelles il participe.

L'étude des équilibres chimiques nous apprend (*cf. chap.* 3 *et* 4) que ceux-ci dépendent à la fois de la quantité des réactifs en présence, et en particulier de celle du dioxygène, et des fonctions thermodynamiques de l'équilibre considéré.

La comparaison directe, d'un système à l'autre, des conditions de formation des divers oxydes à partir des corps simples correspondants, implique de se placer dans des situations où l'un des paramètres mis en jeu sert de référence.

D'où :

***Par convention*, l'équation de la réaction d'*obtention d'un oxyde* de formule M_xO_y à partir d'un corps simple M (ou d'un sous-oxyde $M_{x'}O_{y'}$) s'écrit en faisant intervenir *une mole de dioxygène* :**

$$2\frac{x}{y}M + O_2(g) = \frac{2}{y}M_xO_y \qquad \Delta_r G_1^0 \quad (1)$$

Cette convention oblige souvent à faire apparaître des nombres stœchiométriques fractionnaires dans les équations.

Ainsi, les équations (*A*) à (*H*) se réécrivent :

$$2\,Mn(s) + O_2(g) = 2\,MnO(s) \qquad (A')$$

$$\frac{4}{3}Mn(s) + O_2(g) = \frac{2}{3}Mn_2O_3(s) \qquad (B')$$

$$Mn(s) + O_2(g) = MnO_2(s) \qquad (C')$$

$$\frac{4}{7}Mn(s) + O_2(g) = \frac{2}{7}Mn_2O_7(s) \qquad (D')$$

$$\frac{1}{3}P_4(s) + O_2(g) = \frac{1}{3}P_4O_6(s) \qquad (E')$$

$$\frac{1}{5}P_4(s) + O_2(g) = \frac{1}{5}P_4O_{10}(s) \qquad (F')$$

$$2\,V_2O_3(s) + O_2(g) = 4\,VO_2(s) \qquad (G')$$

$$\frac{1}{2}P_4O_6(s) + O_2(g) = \frac{1}{2}P_4O_{10}(s) \qquad (H')$$

2 Construction des diagrammes d'Ellingham relatifs aux oxydes

2.1. Approximation d'Ellingham

Dans ce paragraphe, nous considérerons particulièrement le cas où l'espèce réduite B est un corps simple (métal ou non-métal), celui où elle est un oxyde de degré d'oxydation inférieur s'en déduisant.

Les grandeurs thermodynamiques standard, qui caractérisent la formation de l'oxyde M_xO_y selon l'équation :

$$2\,\frac{x}{y}\,M \quad + \quad O_2(g) \quad = \quad \frac{2}{y}\,M_xO_y \qquad \textbf{(1)}$$

se relient entre elles à l'aide de la relation classique **(2.35)** :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\,.\,\Delta_r S^0(T)$$

avec, par définition (*cf.* **2.41** *et* **2.28**) :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i\,.\,\Delta_f H_i^0(T)$$

et :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i\,.\,S_i^0(T)$$

où $\Delta_f H_i^0(T)$ et $S_i^0(T)$ représentent respectivement l'**enthalpie standard de formation** et l'**entropie absolue molaire standard**(*) de toute **espèce B_i** (réactif ou produit) qui intervient, affectée du nombre stœchiométrique algébrique ν_i, dans l'équilibre considéré.

(*) Dans ce *chapitre*, afin d'alléger l'écriture, nous noterons S_i^0 l'entropie molaire standard du constituant B_i et non $S^0_{m,\,i}$.

Les *tables de données thermodynamiques* donnent, à une température déterminée T^0 (en général $T^0 = 298{,}15$ K), les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ et des entropies absolues molaires standard S^0. Pour la réaction (1), puisque $\Delta_f H^0(T^0)$ est, par définition, nulle pour un corps simple dans son état standard de référence, ce qui est le cas du dioxygène, il vient alors :

$$\Delta_r H^0(T) = \frac{2}{y}\,\Delta_f H^0_{M_xO_y} - 2\,\frac{x}{y}\,\Delta_f H^0_M \qquad \textbf{(6.1a)}$$

$$\Delta_r S^0(T) = \frac{2}{y}\,S^0_{M_xO_y} - 2\,\frac{x}{y}\,S^0_M - S^0_{O_2} \qquad \textbf{(6.1b)}$$

Si M est un corps simple dans son état standard de référence, $\Delta_f H^0_M = 0$; l'expression **(7.1a)** se réduit alors au seul terme lié à la formation de l'oxyde.

La valeur de ces grandeurs, à la température T, s'obtient généralement à l'aide des relations de Kirchhoff (*cf.* **2.25** et **2.30**) :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T^0) + \int_{T^0}^{T} \Delta_r C_p^0(T')\,.\,\mathrm{d}T'$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T^0) + \int_{T^0}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0(T')}{T'}\,.\,\mathrm{d}T'$$

où la capacité thermique standard de la réaction, $\Delta_r C_p^0(T)$, du type de l'équation **(2.23)**, est :

$$\Delta_r C_p^0(T) = \frac{2}{y}\,C^0_{p\,M_xO_y} - 2\,\frac{x}{y}\,C^0_{p\,M} - C^0_{p\,O_2} \qquad \textbf{(6.2)}$$

Or, le plus souvent, même pour de larges écarts de température entre T^0 et T :

$$\int_{T^0}^{T} \Delta_r C_p^0(T')\,.\,\mathrm{d}T' \ll \Delta_r H^0(T^0) \quad \text{et} \quad \int_{T^0}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0(T')}{T'}\,.\,\mathrm{d}T' \ll \Delta_r S^0(T^0)$$

Aussi, une hypothèse simplificatrice, appelée **approximation d'Ellingham** (*cf. chap.* 2), consiste à négliger les termes résultant de l'intégration de $\Delta_r C_p^0(T)$, et se traduit en pratique par :

$$\boldsymbol{\Delta_r H^0(T) \approx \Delta_r H^0(T^0)} \qquad \textbf{(6.3a)}$$

$$\boldsymbol{\Delta_r S^0(T) \approx \Delta_r S^0(T^0)} \qquad \textbf{(6.3b)}$$

L'approximation d'Ellingham conduit donc à réécrire l'enthalpie libre standard de réaction sous la forme :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T^0) - T \cdot \Delta_r S^0(T^0) \qquad (6.4)$$

Cette approximation n'est valable que si aucun des constituants ne subit de changement de phase(*), car cette transformation s'accompagne toujours d'une variation simultanée de l'enthalpie et de l'entropie.

Sur tout intervalle où aucun changement de phase ne se produit, $\Delta_r G^0(T) = \alpha + \beta . T$ est ainsi fonction affine de la température absolue, dont la pente β est égale à l'opposé de la variation d'entropie standard de la réaction d'obtention de l'oxyde. En revanche, lors d'un changement de phase de M (ou de M_xO_y), $\Delta_r S^0$ est modifiée (il en est de même pour $\Delta_r H^0$), ce qui entraîne un changement de pente de $\Delta_r G^0(T)$.

Pour un couple oxydant-réducteur M_xO_y / M, l'ensemble des segments formant le graphe $\Delta_r G^0(T)$ constitue son *diagramme d'Ellingham* propre. $\Delta_r G^0(T)$ s'exprime en $kJ . mol^{-1}$ de dioxygène, la référence étant, par définition, *une mole de dioxygène*.

(*) Le *diagramme de Clapeyron d'un corps pur B* décrit les transformations physiques qu'il subit en fonction de la pression p et de la température T.

Si, à $p^0 = 1$ bar et $T = 298$ K , B se trouve à l'état solide, il passe, sous l'effet d'un accroissement de la température, d'abord par l'état liquide (fusion à la température $T_{fus}(B)$), avant de parvenir à l'état vapeur (ébullition à la température $T_{vap}(B)$), la sublimation n'étant que très rarement observée.

Dans certains cas, la fusion est précédée de transitions à l'état solide, à une température $T_{tr}(B) < T_{fus}(B)$, avec passage d'une variété allotropique à une autre (exemples : structures graphite et diamant du carbone, réseaux cubiques I et F du fer).

Toutes ces **réactions** sont **endothermiques** et mettent en jeu, à T croissant, des enthalpies et des entropies de réaction positives, notées respectivement $\Delta_{fus}X^0(T_{fus})$, $\Delta_{vap}X^0(T_{vap})$, $\Delta_{sub}X^0(T_{sub})$ et $\Delta_{tr}X^0(T_{tr})$, avec $X^0 \equiv H^0$ ou S^0.

2.2. Tracé du diagramme

2.2.1. Signe de la pente

Considérons, ici, l'évolution de la courbe $\Delta_r G_1^0(T) = f(T)$ qui décrit, dans l'approximation d'Ellingham, la formation de l'oxyde M_xO_y à partir du métal M, en se limitant à un domaine de température où aucun changement d'état physique ne se produit pour des espèces considérées.

Selon la valeur de $\sum_i \nu_i(g)$, qui caractérise la variation de quantité de matière gazeuse au cours de la réaction (1), trois cas doivent être successivement examinés :

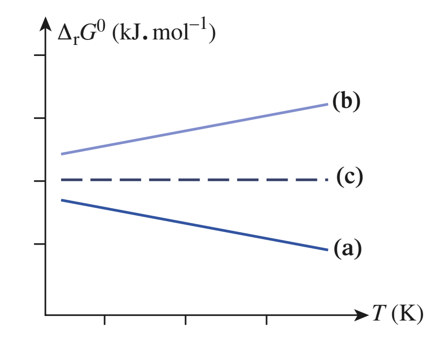
Cas où $\sum_i \nu_i(g) > 0$

C'est le cas de l'oxydation du carbone en monoxyde de carbone ou celle du protoxyde d'azote en monoxyde d'azote :

$$2\,C(s) + O_2(g) = 2\,CO(g) \qquad \sum_i \nu_i(g) = +1$$

$$2\,N_2O(g) + O_2(g) = 4\,NO(g) \qquad \sum_i \nu_i(g) = +1$$

Ces équations traduisent un accroissement de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. Le désordre augmentant, l'entropie de réaction est donc positive. La **pente β** de chacun des segments d'Ellingham correspondants est **négative** (*doc.* 3a).



Doc. 3. *Influence de $\sum_i \nu_i(g)$ sur l'évolution de l'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde M_xO_y en fonction de la température dans l'approximation d'Ellingham.*

(a) $\sum_i \nu_i(g) > 0$

(b) $\sum_i \nu_i(g) < 0$

(c) $\sum_i \nu_i(g) = 0$

Cas où $\sum_i \nu_i(g) < 0$

C'est le cas le plus fréquent puisqu'il apparaît :

• lorsque M et M_xO_y sont en phases condensées (solides ou liquides) :

$$\frac{4}{5}\,V(s) + O_2(g) = \frac{2}{5}\,V_2O_5(s) \qquad \sum_i \nu_i(g) = -1$$

$$2\,Hg(\ell) + O_2(g) = 2\,HgO(s) \qquad \sum_i \nu_i(g) = -1$$

• lorsque certains constituants, autres que O_2, sont gazeux :

$$2\,CO(g) + O_2(g) = 2\,CO_2(g) \qquad \sum_i \nu_i(g) = -1$$

Ces trois équations traduisent une décroissance de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. Cette fois, le désordre diminue quand la réaction avance, à T et p constantes ; l'entropie de réaction est donc négative. La **pente β** de chacun des segments d'Ellingham correspondants est **positive** (*doc.* 3b).

■ **Cas où $\sum_i \nu_i(g) = 0$**

Des exemples caractéristiques de cette situation correspondent à ceux de l'oxydation du carbone au stade de dioxyde de carbone, ou du diazote à celui de monoxyde d'azote :

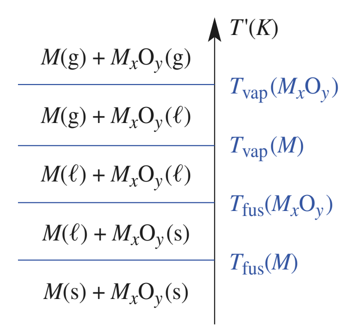
$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \sum_i \nu_i(g) = 0$$

$$N_2(g) + O_2(g) = 2\,NO(g) \qquad \sum_i \nu_i(g) = 0$$

La quantité de matière gazeuse reste constante au cours de la réaction ; la variation d'entropie de réaction est alors très faible (elle peut être positive ou négative), de sorte que la **pente β** des segments d'Ellingham est quasi **nulle** (*doc.* 3c).

2.2.2. Influence d'un changement d'état physique

Le raisonnement ci-dessous est conduit dans l'hypothèse (la plus courante) où M est un corps simple (métal ou non), de température de fusion $T_{fus}(M)$ inférieure à celle, $T_{fus}(M_xO_y)$, de son oxyde M_xO_y (*doc.* 4). Soit respectivement $\Delta_{fus}H^0_M$ et $\Delta_{fus}H^0_{M_xO_y}$, les enthalpies standard de fusion du corps simple (à $T_{fus}(M)$) et de l'oxyde (à $T_{fus}(M_xO_y)$).



Doc. 4. *États physiques des phases M et M_xO_y.*
L'ordre des changements d'état retenu ici est le plus fréquent, mais d'autres séquences sont possibles.

2.2.2.1. Changement d'état du corps simple *M*

Considérons, à titre d'exemple, le cas de la fusion. La description du phénomène nécessite le calcul des grandeurs thermodynamiques de l'équation **(6.3)** avant et après $T_{fus}(M)$.

■ Pour $T < T_{fus}(M)$, l'équation (1) se formule :

$$2\,\frac{x}{y}\,M(s) + O_2(g) = \frac{2}{y}\,M_xO_y(s) \qquad \sum_i \nu_i(g) = -1 \qquad (A)$$

Les expressions **(6.3)** sont alors telles que :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0_A(T^0) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0_A(T^0)$$

■ À $T_{fus}(M)$, intervient la fusion du corps simple :

$$M(s) = M(\ell) \qquad (B)$$

Comme les deux phases sont en équilibre, leurs potentiels chimiques(*) sont égaux ; il en résulte ici que $\Delta_r G^0_B = 0$. Les expressions thermodynamiques correspondant à cette réaction sont alors :

$$\Delta_r H^0_B = \Delta_{fus} H^0_M \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0_B = \frac{\Delta_{fus} H^0_M}{T_{fus}(M)}$$

(*) Pour $M(s)$, $\mu_{M(s)} = \mu^0_{M(s)}$;
pour $M(\ell)$, $\mu_{M(\ell)} = \mu^0_{M(\ell)}$,
d'où :

$$\Delta_r G_B = \Delta_r G^0_B$$

■ Pour $T' > T_{fus}(M)$, l'équation (1) correspond maintenant à :

$$2\,\frac{x}{y}\,M(\ell) + O_2(g) = \frac{2}{y}\,M_xO_y(s) \qquad \sum_i \nu_i(g) = -1 \qquad (C)$$

Les expressions **(6.3)** s'écrivent alors :

$$\Delta_r H^0(T') = \Delta_r H^0_C(T_{fus}(M)) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0(T') = \Delta_r S^0_C(T_{fus}(M))$$

L'équation (C) est une combinaison linéaire des équations (A) et (B) telle que :

$$(C) = (A) - 2\,\frac{x}{y}\,(B)$$

De telle sorte que l'application du Premier Principe de la Thermodynamique à la transformation (C), en négligeant toujours l'influence de la température sur

l'enthalpie de formation d'une phase donnée (hypothèse d'Ellingham), conduit aux expressions :

$$\Delta_r S_C^0(T_{fus}(M)) = \Delta_r S_A^0(T^0) - 2\,\frac{x}{y}\,\frac{\Delta_{fus}H_M^0}{T_{fus}(M)} \quad \textbf{(6.5a)}$$

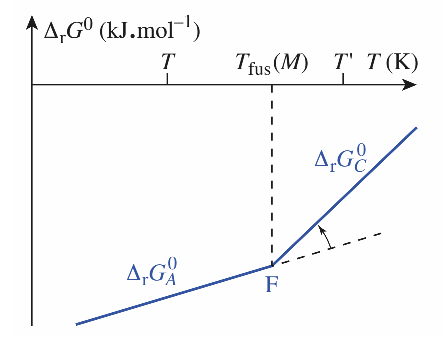
$$\Delta_r H_C^0(T_{fus}(M)) = \Delta_r H_A^0(T^0) - 2\,\frac{x}{y}\,\Delta_{fus}H_M^0 \quad \textbf{(6.5b)}$$

La continuité de la courbe d'Ellingham à la température de fusion $T_{fus}(M)$ (point F *cf. doc.* 5) est assurée puisque : $\Delta_r G_C^0(T_{fus}(M)) = \Delta_r G_A^0(T_{fus}(M))$.

La relation **(6.5a)** fait apparaître une diminution de l'entropie de réaction d'Ellingham $\Delta_r S^0$, de sorte que la **pente** de la courbe $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ **augmente** lors de la **fusion du corps simple** : il en est de même lors de son ébullition à la température $T_{vap}(M)$ (le point figuratif serait alors noté E).

D'où, plus généralement :

Lorsque, par *élévation de la température*, le corps simple M change d'état physique (transition allotropique T, fusion F, ébullition E), la courbe d'Ellingham $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ du couple rédox M_xO_y/M présente un point anguleux, avec accroissement de la pente.



Doc. 5. *Évolution de la courbe d'Ellingham $\Delta_r G_1^0(T)$ lors de la fusion du corps simple : la pente du segment d'Ellingham augmente.*

2.2.2.2. Changement d'état de l'oxyde M_xO_y

La description du phénomène nécessite le calcul des diverses grandeurs thermodynamiques de l'équation **(6.3)** avant et après $T_{fus}(M_xO_y)$ de l'oxyde :

- Pour $T_{fus}(M) < T' < T_{fus}(M_xO_y)$, l'équation (1) se formule :

$$2\,\frac{x}{y}\,M(\ell) + O_2(g) = \frac{2}{y}\,M_xO_y(s) \qquad \sum_i \nu_i(g) = -1 \qquad (C)$$

Les expressions **(6.3)** sont celles de la réaction (***C***) précédente.

- À $T_{fus}(M_xO_y)$, intervient la fusion de l'oxyde :

$$M_xO_y(s) = M_xO_y(\ell) \qquad (D)$$

Comme $(\mu^0_{M_xO_y}(s) = \mu^0_{M_xO_y}(\ell))$, $\Delta_r G_D^0 = 0$; il en résulte :

$$\Delta_r H_D^0 = \Delta_{fus}H^0_{M_xO_y} \quad \text{et} \quad \Delta_r S_D^0 = \frac{\Delta_{fus}H^0_{M_xO_y}}{T_{fus}(M_xO_y)}$$

- Pour $T'' > T_{fus}(M_xO_y)$, l'équation (1) est maintenant :

$$2\,\frac{x}{y}\,M(\ell) + O_2(g) = \frac{2}{y}\,M_xO_y(\ell) \qquad \sum_i \nu_i(g) = -1 \qquad (E)$$

Les nouvelles expressions **(6.3)** s'en déduisent :

$$\Delta_r H^0(T'') = \Delta_r H_E^0(T_{fus}(M_xO_y)) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0(T'') = \Delta_r S_E^0(T_{fus}(M_xO_y))$$

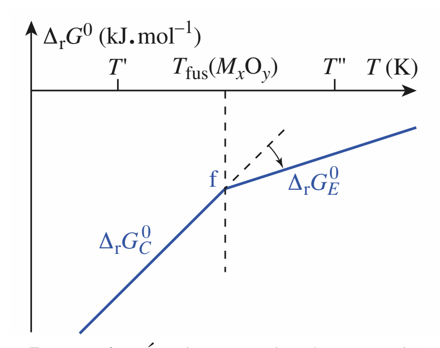
L'équation (***E***) est une combinaison linéaire des équations (***C***) et (***D***) telle que :

$$(E) = (C) + \frac{2}{y}\,(D)$$

Le Premier Principe de la Thermodynamique conduit, dans l'hypothèse d'Ellingham, à :

$$\Delta_r S_E^0(T_{fus}(M_xO_y)) = \Delta_r S_C^0(T_{fus}(M)) + \frac{2}{y}\,\frac{\Delta_{fus}H^0_{M_xO_y}}{T_{fus}(M_xO_y)} \quad \textbf{(6.6a)}$$

$$\Delta_r H_E^0(T_{fus}(M_xO_y)) = \Delta_r H_C^0(T_{fus}(M)) + \frac{2}{y}\,\Delta_{fus}H^0_{M_xO_y} \quad \textbf{(6.6b)}$$

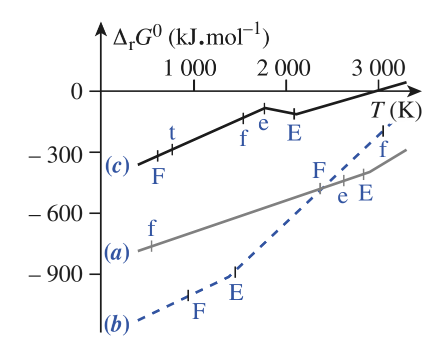


Doc. 6. *Évolution de la courbe d'Ellingham $\Delta_r G_1^0(T)$ lors de la fusion de l'oxyde : la pente du segment d'Ellingham diminue.*

Comme lors de la fusion du corps simple, il y a donc continuité de la courbe d'Ellingham au changement d'état (point f *cf. doc.* 6). En revanche, l'augmentation de $\Delta_r S^0$ se traduit, sur le diagramme, par une **diminution de la pente** de la courbe d'Ellingham $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ lors de la **fusion de l'oxyde**. Il en serait de même lors de son ébullition à la température $T_{vap}(M_xO_y)$, le point figuratif étant alors noté e.

D'où, plus généralement :

Lorsque, par *élévation de la température*, l'oxyde M_xO_y change d'état physique (transition allotropique t, fusion f, ébullition e), la courbe d'Ellingham $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ du couple rédox M_xO_y/M présente un point anguleux, avec décroissance de la pente.



Doc. 7. *Courbes d'Ellingham des couples :*
(a) B_2O_3/B ; **(b)** MgO/Mg ; **(c)** PbO/Pb.
La dénomination des points anguleux des courbes d'Ellingham répond à une double signification conventionnelle :
- *caractères majuscules pour le corps simple M, minuscules pour l'oxyde conjugué M_xO_y ;*
- *lettres correspondant à l'initiale du changement de phase :* T *et* t *pour une transition allotropique,* F *et* f *pour la fusion,* E *et* e *pour l'ébullition (existent aussi* S *et* s *pour la sublimation).*

Remarque : Si, à la pression de référence $p^0 = 1$ bar, la température d'ébullition $T_{vap}(M)$ d'un corps simple est généralement bien connue, il n'en est pas de même pour celle, $T_{vap}(M_xO_y)$, d'un oxyde. En effet, les oxydes se décomposent très souvent, à l'état liquide, avec libération de dioxygène, bien avant d'atteindre l'ébullition.

Le *document* 7 présente, à titre d'exemple, le diagramme $\Delta_r G^0(T) = f(T)$ relatif aux couples B_2O_3/B, MgO/Mg et PbO/Pb. L'expression analytique de segments de droite qui constituent ces trois courbes en sera recherchée en exercices, en utilisant les équations générales établies ci-dessus et les valeurs numériques extraites des *Tables de données thermodynamiques*.

Application 1

Diagramme d'Ellingham du zinc

Établir la courbe d'Ellingham du couple ZnO/Zn *entre* 300 *et* 2 200 K, *température vers laquelle la zincite* ZnO *se décompose à l'air.*

Données :

- *Enthalpies standard de formation* (kJ.mol^{-1}) *:*
$\Delta_f H^0(O_2) = 0$; $\Delta_f H^0(Zn) = 0$; $\Delta_f H^0(ZnO) = -348{,}3$.
- *Entropies standard absolues* (J.K^{-1}.mol^{-1}) *:*
$S^0(O_2) = 205{,}0$; $S^0(Zn) = 41{,}6$; $S^0(ZnO) = 43{,}6$.
- *Températures de changement d'état* (K) *:*
$T_{fus}(Zn) = 693$; $T_{vap}(Zn) = 1\,180$.
- *Enthalpies de changement d'état* (kJ.mol^{-1}) *:*
$\Delta_{fus}H^0(Zn) = 6{,}7$; $\Delta_{vap}H^0(Zn) = 114{,}8$.

Du fait de la décomposition de l'oxyde ZnO avant sa fusion, les seuls changements d'état physique observables sont la fusion F et l'ébullition E du zinc.

Les équilibres à considérer sont alors :

- Pour $T < T_{fus}(Zn)$:
$2\,Zn(s) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$ $\quad \Delta_r G_A^0(T)$ **(A)**
- À $T = T_{fus}(Zn)$:
$Zn(s) = Zn(\ell)$ $\quad \Delta_r G_B^0(T)$ **(B)**
- Pour $T_{fus}(Zn) < T < T_{vap}(Zn)$:
$2\,Zn(\ell) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$ $\quad \Delta_r G_C^0(T)$ **(C)**
- À $T = T_{vap}(Zn)$:
$Zn(\ell) = Zn(g)$ $\quad \Delta_r G_D^0(T)$ **(D)**
- Pour $T_{vap}(Zn) < T < T_{déc}(ZnO)$:
$2\,Zn(g) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$ $\quad \Delta_r G_E^0(T)$ **(E)**

1) Pour $T < T_{fus}(Zn)$, l'équation d'Ellingham est du type : $\Delta_r G_A^0(T) = \Delta_r H_A^0(T) - T.\Delta_r S_A^0(T)$

avec : $\Delta_r H_A^0(T) = 2\,\Delta_f H^0_{ZnO} = -696{,}6$ kJ.mol^{-1}

et : $\Delta_r S_A^0(T) = 2\,S^0_{ZnO} - 2\,S^0_{Zn} - S^0_{O_2}$
$= -201{,}0$ J.K^{-1}.mol^{-1}

soit : $\mathbf{\Delta_r G_A^0(T) = -696{,}6 + 0{,}201\,.\,T}$ (kJ.mol^{-1}) **(1)**

2) À $T = T_{fus}(Zn)$, $\Delta_r G_B^0\,(T_{fus}(Zn)) = 0$, d'où :

$$\Delta_r H_B^0 = \Delta_{fus} H_{Zn}^0 = 6{,}7\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

et : $$\Delta_r S_B^0 = \frac{\Delta_{fus} H_{Zn}^0}{T_{fus}(Zn)} = 9{,}67\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Les phases Zn(s), Zn(ℓ), ZnO(s) et O_2(g) sont alors en équilibre :

$$(C) = (A) - 2\,(B)$$

d'où :

$$\Delta_r H_C^0(T) = \Delta_r H_A^0(T) - 2\,\Delta_{fus} H_{Zn}^0 = -\,710{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_C^0(T) = \Delta_r S_A^0(T) - 2\,\Delta_r S_B^0 = -\,220{,}3\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Pour $T_{fus}(Zn) < T < T_{vap}(Zn)$, l'équation d'Ellingham se formule :

$$\boldsymbol{\Delta_r G_C^0(T) = -\,710{,}0 + 0{,}220\,.\,T}\ (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \textbf{(2)}$$

3) À $T = T_{vap}(Zn)$, $\Delta_r G_D^0\,(T_{vap}(Zn)) = 0$, d'où :

$$\Delta_r H_D^0(T) = \Delta_{vap} H_{Zn}^0 = 114{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

et : $$\Delta_r S_D^0 = \frac{\Delta_{vap} H_{Zn}^0}{T_{vap}(Zn)} = 97{,}3\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Les phases Zn(ℓ), Zn(g), ZnO(c) sont en équilibre avec le dioxygène :

$$(E) = (C) - 2\,(D)$$

d'où :

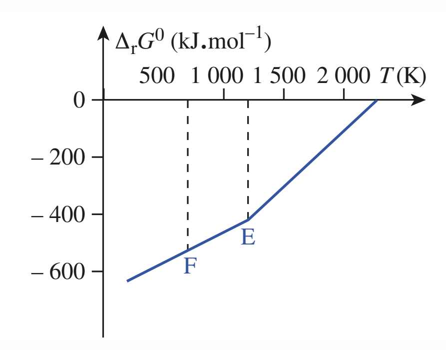
$$\Delta_r H_E^0(T) = \Delta_r H_C^0(T) - 2\,\Delta_{vap} H_{Zn}^0 = -\,939{,}6\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_E^0(T) = \Delta_r S_C^0(T) - 2\,\Delta_r S_D^0 = -\,414{,}9\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Pour $T_{vap}(Zn) < T < T_{déc}(ZnO)$, la courbe d'Ellingham a pour équation :

$$\boldsymbol{\Delta_r G_E^0(T) = -\,939{,}6 + 0{,}415\,.\,T}\ (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \textbf{(3)}$$

Le *document* 8 résume ces résultats.



Doc. 8. *Courbe d'Ellingham du couple* ZnO/Zn.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 1, 2 et 3.***

2.3. Domaines de stabilité des espèces d'un couple

Dans un système tel que les trois espèces, M(s ou ℓ), M_xO_y(s ou ℓ) et O_2(g), sont en présence, la variance, calculée en appliquant la relation **(4.1)**, vaut :

$$\boldsymbol{v = 1}$$

Il existe donc une relation univoque $p = f(T)$ qui décrit l'équilibre qui les lie. Si celui-ci est défini par l'équation (1), le sens **1** correspond à la formation de l'oxyde :

$$2\,\frac{x}{y}\,M(\text{s ou } \ell) + O_2(\text{g}) \underset{\mathbf{2}}{\overset{\mathbf{1}}{\rightleftarrows}} \frac{2}{y}\,M_xO_y(\text{s ou } \ell) \qquad \textbf{(1)}$$

À la température T, l'affinité chimique $\mathcal{A}$ de ce système, donnée par l'équation **(3.15)**, fait intervenir les activités a_M du corps simple, $a_{M_xO_y}$ de l'oxyde et a_{O_2} du dioxygène :

$$\mathcal{A}(T) = -\,\Delta_r G^0 - RT\,.\ln \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y}\,.\,a_{O_2}} \qquad \textbf{(6.7)}$$

Comme M et M_xO_y sont deux phases condensées pures (solides ou liquides) et que le dioxygène est assimilé à un gaz parfait, il en résulte que :

$$\mathcal{A}(T) = -\,\Delta_r G^0 - RT\,.\ln Q = -\,\Delta_r G^0 + RT\,.\ln \frac{p_{O_2}}{p^0}$$

En définissant par $p_{O_{2éq}}$, la pression en dioxygène à l'équilibre ($\mathcal{A}(T) = 0$), il vient :

$$\Delta_r G^0(T) = RT\,.\ln \frac{p_{O_{2éq}}}{p^0} \qquad \textbf{(6.8)}$$

de sorte que :

L'affinité chimique d'un système associant un métal M et son oxyde M_xO_y à l'état condensé (solide ou liquide) en présence de dioxygène ne dépend que de la pression de ce gaz à une température donnée :

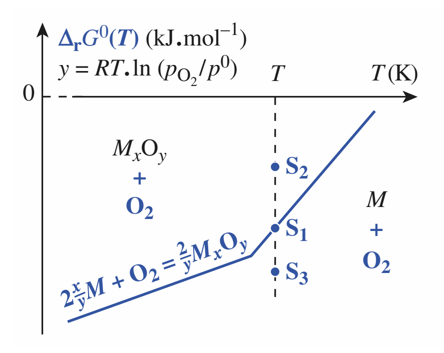
$$\mathcal{A}(T) = RT.\ln\frac{K^0}{Q} = RT.\ln\frac{p_{O_2}}{p_{O_{2\,éq}}} \qquad \textbf{(6.9)}$$

Trois cas sont alors à considérer selon la valeur de la pression en dioxygène :

• **Pour** $p_{O_2} = p_{O_{2éq}}$, soit $Q = K^0$, il résulte que $\mathcal{A}(T) = 0$.
Les trois phases sont en présence ; **le système est en équilibre**. Le point figuratif du système se trouve sur la droite d'équilibre. À la température T, il s'agit du point S_1 (*doc.* 9).

• **Pour** $p_{O_2} > p_{O_{2éq}}$, $\mathcal{A}(T) > 0$.
Le système tend à évoluer naturellement dans le sens de la formation de l'oxyde (sens **1**). Si, à la température T, la pression du dioxygène est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, tout le métal est oxydé. L'espace situé au-dessus de la courbe d'équilibre constitue ainsi le **domaine de stabilité de l'oxyde M_xO_y** (exemple : point S_2, *cf. doc.* 9).

• **Pour** $p_{O_2} < p_{O_{2éq}}$, $\mathcal{A}(T) < 0$.
Le système tend à évoluer naturellement dans le sens de la réduction de l'oxyde (sens **2**). Si, à la température T, la pression du dioxygène est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, tout l'oxyde est réduit. La surface située en dessous de la courbe d'équilibre constitue donc le **domaine de stabilité du corps simple M** (exemple : point S_3, *cf. doc.* 9).



Doc. 9. *Domaines de stabilité du corps simple M et de l'oxyde M_xO_y. En ordonnées sont portées les grandeurs $\Delta_r G^0(T)$ et $RT.\ln(p_{O_2}/p^0)$ dont l'homogénéité est établie à la relation* **(6.8)** (*cf. aussi* § 3.1.).

D'où, en conclusion :

La courbe d'Ellingham représente le lieu des points où, en fonction de T, un réducteur Red est en équilibre avec sa forme oxydée Ox en présence de dioxygène. Le réducteur Red est stable en dessous de cette courbe, l'oxydant Ox au-dessus.

Application 2

Oxydation de l'argent

Un récipient, de volume V variable, contient initialement 1,00 mol *d'argent et* 0,40 mol *de dioxygène.*

Il est maintenu à la température constante $T = 500$ K, *pour laquelle l'argent et l'oxyde d'argent* (I) *sont des solides.*

1) *Déterminer la pression d'équilibre $p_{O_{2éq}}$ correspondant à l'oxydation de l'argent par le dioxygène.*

2) *Établir la loi de variation de la pression p du système lorsque le récipient subit une compression de volume de la valeur initiale* $V_i = 10{,}0$ L *jusqu'à la valeur finale* $V_f = 1{,}0$ L.

Données :

• $\Delta_f H^0(Ag_2O) = -31{,}1$ kJ.mol^{-1} ;

• *Entropies standard absolues* (J.K^{-1}.mol^{-1}) :
$S^0(Ag) = 42{,}6$; $S^0(Ag_2O) = 121{,}3$; $S^0(O_2) = 205{,}0$.

1) La réaction à considérer a pour équation :

$$4\,Ag(s) + O_2(g) = 2\,Ag_2O(s)$$

L'enthalpie libre de réaction est alors :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \,.\, \Delta_r S^0(T)$$

avec : $\Delta_r H^0(T) = 2\,\Delta_f H^0_{Ag_2O} = -\,62{,}2\ kJ\,.\,mol^{-1}$

$$\Delta_r S^0(T) = 2\,S^0_{Ag_2O} - 4\,S^0_{Ag} - S^0_{O_2} = -\,132{,}8\ J\,.\,K^{-1}\,.\,mol^{-1}$$

D'après l'équation **(6.8)**, l'oxydation de l'argent se produit à $T = 500$ K , pour :

$$p_{O_2} > p_{O_{2\acute{e}q}} = p^0 \,.\, \exp\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

$$= 1 \,.\, \exp\frac{-\,62{,}2 + 0{,}1328 \times 500}{8{,}314 \,.\, 10^{-3} \times 500}$$

Soit : $\mathbf{p_{O_2} > 2{,}75\ bar}$

2) • Le dioxygène étant assimilé à un gaz parfait, la pression initiale p_i du système est donnée par :

$$p_i = n_{O_2} \,.\, \frac{RT}{V_i} = 0{,}4 \times \frac{8{,}314 \times 500}{10 \,.\, 10^{-3}}$$

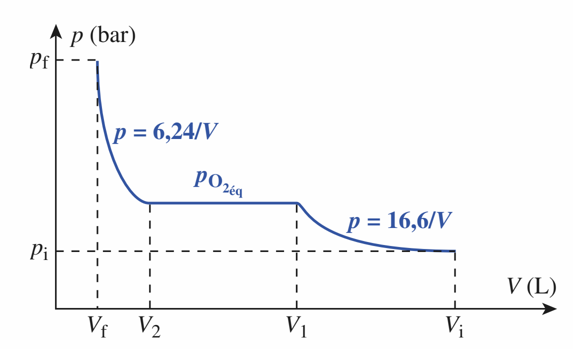
$$= 1{,}66 \,.\, 10^5\ Pa = 1{,}66\ bar$$

Puisque $p_i < p_{O_{2\acute{e}q}}$, il n'y a pas d'oxydation au départ.

• Comme la quantité n_i de dioxygène reste constante tant que l'oxydation n'intervient pas, la pression augmente sous l'effet de la compression (*doc.* 10).

Numériquement (avec V en litres) :

$$p = n_i \,.\, \frac{RT}{V} = \frac{16{,}6}{V}\ bar$$



Doc. 10. *Évolution de la pression dans le récipient.*

• L'oxydation débute lorsque $p = p_{O_{2\acute{e}q}}$.

Ceci correspond à $\mathbf{V_1} = \dfrac{16{,}6}{p_{O_{2\acute{e}q}}} = \mathbf{6{,}05\ L}$.

• La variance du système est égale à 1 ; comme la température est fixée, sa pression reste constante ($p = p_{O_{2\acute{e}q}}$) pendant l'oxydation.

• L'oxydation s'achève lorsque tout l'argent a été oxydé, ce qui implique la disparition de $\Delta n = 0{,}25$ mol de O_2 . Il en reste donc $n_2 = 0{,}15$ mol .

Le volume du récipient est alors :

$$\mathbf{V_2} = n_2 \,.\, \frac{RT}{p_{O_{2\acute{e}q}}} = \mathbf{2{,}27\ L}$$

• Au-delà, le récipient contient 0,50 mol d'oxyde d'argent et 0,15 mol de dioxygène. D'où :

$$p = n_2 \,.\, \frac{RT}{V} = \frac{6{,}24}{V}\ bar \quad \text{(avec } V \text{ en litres).}$$

La pression finale atteinte pour $V_f = 1$ L est alors telle que :

$$\mathbf{p_f = 6{,}24\ bar}$$

3 Applications des diagrammes d'Ellingham

Le *document* 11 représente les diagrammes d'Ellingham relatifs à l'oxydation par le dioxygène de divers réducteurs Red_i en l'espèce conjuguée Ox_i correspondante(*).

Des graphes représentant $y = RT \,.\, \ln\,(p_{O_2}/p^0)$ sont également superposés aux graphes $\Delta_r G_i^0(T) = f(T)$ caractéristiques de $p_{O_2} = p_{O_{2\acute{e}q,\,i}}$. Leur utilisation va être précisée.

Outre la détermination des domaines de stabilité relatifs du métal M et de son oxyde M_xO_y développée au *paragraphe* 2.3., il est alors possible d'étudier la corrosion du métal M par le dioxygène (*cf.* § 3.1. et § 3.2.) ainsi que la capacité de réduction d'un oxyde par un corps simple (*cf.* § 3.3.).

Nous nous limiterons dans cette étude au cas où O_2 est le seul gaz présent ; le cas où M (ou M_xO_y) est gazeux sera signalé en remarque.

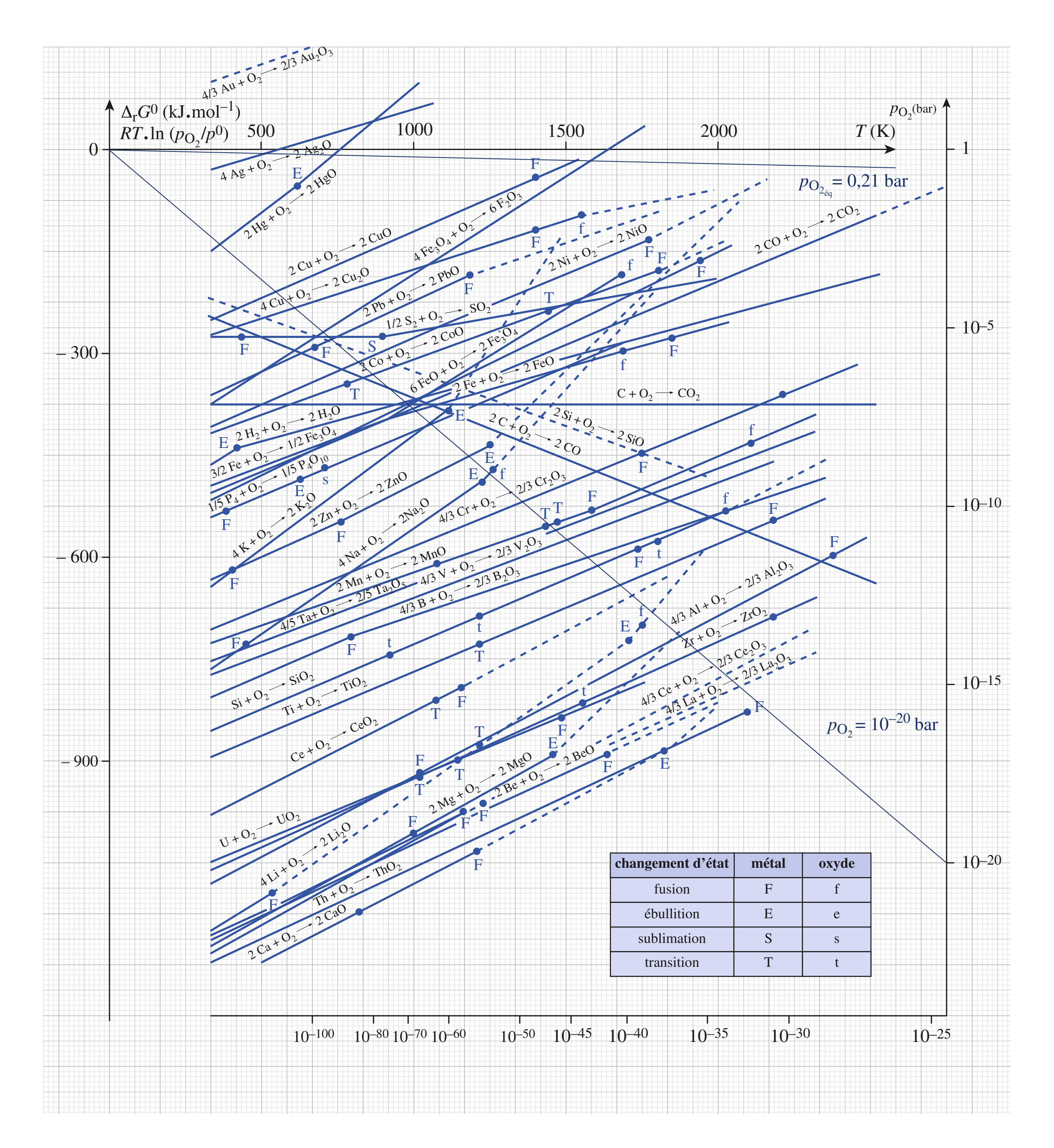
(*) L'expression **(6.1b)** qui décrit l'entropie de la réaction d'obtention de l'oxyde M_xO_y à partir d'un corps simple M, peut se réécrire :

$$\Delta_r S_1^0(T) = \left[\frac{2}{y}\,S^0_{M_xO_y} - 2\,\frac{x}{y}\,S^0_M\right] - S^0_{O_2}$$

Lorsque M et M_xO_y sont des phases condensées, leurs entropies absolues sont faibles et :

$$\left[\frac{2}{y}\,S^0_{M_xO_y} - 2\,\frac{x}{y}\,S^0_M\right] << S^0_{O_2}$$

Il en résulte que $\Delta_r S_1^0(T) \approx -\,S^0_{O_2}$, ce qui explique qu'aux températures peu élevées, les segments de droite d'Ellingham qui caractérisent les divers couples Ox_i / Red_i soient sensiblement parallèles lorsque les deux espèces M et M_xO_y sont solides ou liquides.



changement d'état	métal	oxyde
fusion	F	f
ébullition	E	e
sublimation	S	s
transition	T	t

Doc. 11. *Diagramme d'Ellingham donnant l'enthalpie libre standard de réaction de quelques réactions d'oxydation par le dioxygène.*

Les températures de changement d'état sont indiquées par une lettre dont la signification est donnée dans le tableau à l'intérieur de la figure.

La pression de corrosion $p_{O_{2\text{éq}}}$ du réducteur Red_i, à la température T, se lit directement sur l'abaque correspondant, en extrapolant la droite joignant le point figuratif $\Delta_r G^0(T)$ de la courbe d'Ellingham du couple Ox_i/Red_i à l'origine des coordonnées (cf. § 3.2.).

3.1. Évolution du système chimique métal-dioxygène-oxyde métallique

Soit un métal M qui, en présence de dioxygène, peut se transformer en son oxyde M_xO_y (sens 1), ou inversement, soit l'oxyde qui se décompose suivant le sens 2 :

$$\frac{2x}{y} M\,(\text{s ou } \ell) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \frac{2}{y} M_xO_y\,(\text{s ou } \ell)$$

Pour un tel système : $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) + RT \cdot \ln Q$ **(6.10)**

avec : $Q = \dfrac{p^0}{p(O_2)}$

Un tel système est à l'équilibre à la température T si $\Delta_r G(T) = 0$, soit :

$$\mathbf{p(O_2) = p(O_2)_{éq} = p^0 \cdot \exp \frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}} \quad \textbf{(6.11)}$$

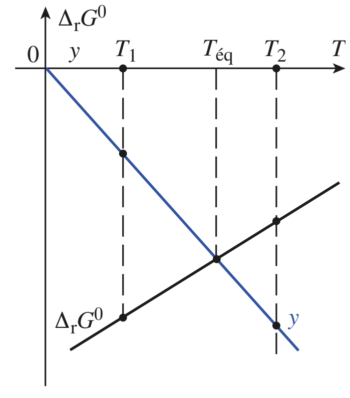
La pression $p(O_2)_{éq}$, ainsi définie, est appelée **pression de corrosion** à la température T.

L'évolution du système est conditionnée pour des couples $(T, p(O_2))$ par la valeur positive, négative ou nulle de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T)$. Il est donc logique de porter sur un même graphe :

$$\Delta_r G^0(T) \quad \text{et} \quad y(T) = -RT \cdot \ln Q = RT \cdot \ln \frac{p(O_2)}{p^0}$$

en fonction de la température T et de considérer la relation **(6.12)** déduite de **(6.10)** :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) - y(T) \quad \textbf{(6.12)}$$



Doc. 12. *Évolution du système métal–oxyde métallique–dioxygène pour une pression $p(O_2)$ donnée.*

■ Évolution du système pour une pression $p(O_2)$ fixée

Le *document* 12 permet d'analyser une telle situation. L'intersection des graphes des fonctions $\Delta_r G^0(T)$ et $y(T)$ détermine la température d'équilibre $T_{éq}$ du système.

• Pour $T_1 < T_{éq}$, $\quad y(T_1) > \Delta_r G^0(T_1)$

alors : $\quad \Delta_r G(T_1) < 0 \quad$ et $\quad \mathcal{A}(T_1) > 0$

Le système évolue spontanément dans le sens direct ou sens 1 : le métal est oxydé, il y a corrosion. Si la température est maintenue à T_1, tout le métal est corrodé.

• Pour $T_2 > T_{éq}$, $\quad y(T_2) < \Delta_r G^0(T_2)$

alors : $\quad \Delta_r G(T_2) > 0 \quad$ et $\quad \mathcal{A}(T_2) < 0$.

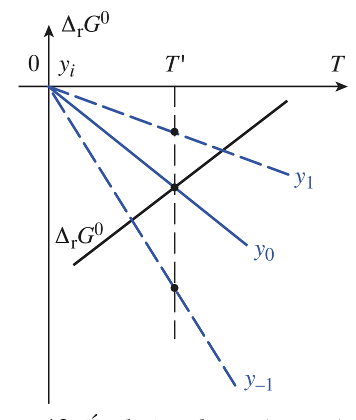
Le système évolue spontanément dans le sens inverse ou sens 2 : l'oxyde se décompose en métal et dioxygène. Si la température est maintenue à T_2, tout l'oxyde disparaît.

■ Évolution du système pour une température T fixée

L'imposition d'une température T' détermine la pression de dioxygène permettant d'observer l'équilibre chimique :

$$p(O_2) = p(O_2)_{éq} = p^0 \cdot \exp \frac{\Delta_r G^0(T')}{RT'}$$

Sur le *document* 13, les graphes $\Delta_r G^0(T)$ et $y_i(T) = RT \cdot \ln \dfrac{p_i(O_2)}{p^0}$ sont tracés pour $p_0(O_2) = p(O_2)_{éq}$, $p_1(O_2) > p(O_2)_{éq}$ et $p_{-1}(O_2) < p(O_2)_{éq}$



Doc. 13. *Évolution du système métal–oxyde métallique–dioxygène pour une température T' donnée.*

• Pour $p_1(O_2) > p(O_2)_{éq}$, $y(T, p_1(O_2)) > \Delta_r G^0(T)$

alors : $\Delta_r G(T, p_1(O_2)) < 0$ et $\mathcal{A}(T, p_1(O_2)) > 0$

Le système évolue spontanément dans le sens direct ou sens 1 : le métal est oxydé, il y a corrosion. Si la pression est maintenue à $p_1(O_2)$, tout le métal est corrodé.

• Pour $p_{-1}(O_2) < p(O_2)_{éq}$, $y(T, p_{-1}(O_2)) < \Delta_r G^0(T)$

alors : $\Delta_r G(T, p_{-1}(O_2)) > 0$ et $\mathcal{A}(T, p_{-1}(O_2)) < 0$

Le système évolue spontanément dans le sens inverse ou sens 2 : l'oxyde se décompose en métal et dioxygène. Si la pression est maintenue à $p_{-1}(O_2)$ tout l'oxyde disparaît.

3.2. Utilisation des diagrammes d'Ellingham et des abaques pression–température

La superposition des graphes $\Delta_r G^0(T)$ relatifs à l'oxydation par le dioxygène de divers réducteurs Red_i en leurs oxydants conjugués Ox_i et des graphes représentant les fonctions $y_i(T) = RT.\ln \dfrac{p_i(O_2)}{p^0}$ permet :

• de déterminer la **température limite T_L de corrosion** (*doc.* 14) d'un métal soumis à une pression donnée en dioxygène : le métal est corrodé tant que la courbe $y = RT.\ln (p_{O_2}/p^0)$ reste au-dessus de la courbe $\Delta_r G_1^0(T)$. Comme celle-ci augmente généralement avec la température T, la température limite T_L croît avec la pression appliquée ;

• d'évaluer la **pression de corrosion $p_{O_{2éq}}$** (*doc.* 11 et 15) : à une température donnée, la pression de corrosion de divers métaux dépend de la valeur de leur enthalpie libre d'oxydation $\Delta_r G_i^0(T)$. Elle diminue quand $\Delta_r G_i^0(T)$ décroît.

En conclusion :

La réaction de corrosion d'un métal par le dioxygène est spontanée :
– lorsque, à température T donnée, la pression partielle p_{O_2} est supérieure à la pression de corrosion $p_{O_{2éq}}(T)$, avec :

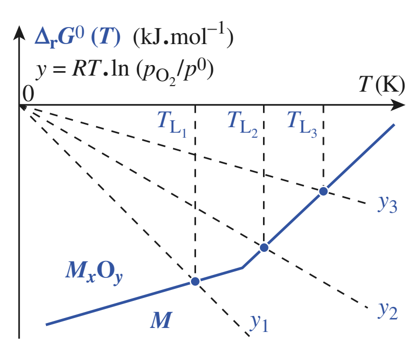
$$p_{O_{2éq}}(T) = p^0 . \exp \frac{\Delta_r G_1^0(T)}{R\,T}$$

– lorsque, à pression partielle p_{O_2} donnée, la température du système est inférieure à la température limite de corrosion T_L, avec :

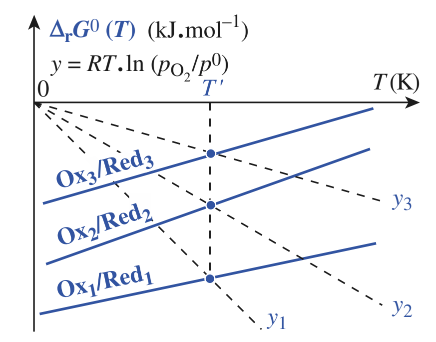
$$p_{O_2} = p^0 . \exp \frac{\Delta_r G_1^0(T_L)}{R\,T_L}$$

Comme l'indiquent les *documents* 11 et 16, les pressions de corrosion sont souvent très faibles. La plupart des métaux sont donc corrodés dans l'air. Seuls les métaux nobles (or, platine) ont des pressions de corrosion suffisamment élevées pour être naturellement à l'abri de l'oxydation. Tous les autres doivent être protégés. Cette protection est souvent réalisée en recouvrant le métal d'une couche imperméable protectrice : émail, peinture, vernis, film plastique… Elle est parfois constituée par la couche d'oxyde elle-même (alumine Al_2O_3, minium Pb_3O_4).

▶ *Pour s'entraîner : ex. 4 et 5.*



Doc. 14. *Influence de la pression de dioxygène p_{O_2} sur les températures limites de corrosion. Les pressions appliquées p_{O_2} augmentent dans le sens $p_1 < p_2 < p_3$; alors : $T_{L_1} < T_{L_2} < T_{L_3}$*



Doc. 15. *Pressions de corrosion pour différents métaux à une température T' donnée. Les pressions appliquées p_{O_2} en dioxygène augmentent dans le sens $p_1 < p_2 < p_3$.*

métal	oxyde	p_{cor} (bar) (298 K)	p_{cor} (bar) (1 300 K)
Al	Al_2O_3	4.10^{-186}	2.10^{-34}
Ag	Ag_2O	1.10^{-4}	4.10^{4}
Ca	CaO	3.10^{-212}	1.10^{-40}
Cu	CuO	4.10^{-46}	1.10^{-3}
Fe	FeO	4.10^{-85}	5.10^{-15}
Fe	Fe_3O_4	4.10^{-88}	2.10^{-14}
Mg	MgO	1.10^{-200}	2.10^{-37}
Mn	MnO	5.10^{-128}	8.10^{-24}
Hg	HgO	4.10^{-22}	2.10^{8}
Au	Au_2O_3	2.10^{15}	4.10^{10}
Pb	PbO	6.10^{-24}	2.10^{-7}
Si	SiO_2	5.10^{-151}	2.10^{-28}
Ti	TiO_2	1.10^{-156}	5.10^{-29}
Zn	ZnO	2.10^{-112}	8.10^{-17}

Doc. 16. *Pressions théoriques de corrosion de quelques métaux usuels M à l'état d'oxyde M_xO_y.*
La décomposition de l'oxyde intervient à l'air dès que : $p_{cor} > 0{,}21$ bar (pression du dioxygène dans l'air).

3.3. Associations de couples rédox

3.3.1. Classement relatif des couples rédox

À une température donnée T, les propriétés relatives des deux espèces d'un couple rédox M_xO_y/M existant en présence de dioxygène :

$$2\frac{x}{y}M(\text{s ou }\ell) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \frac{2}{y}M_xO_y(\text{s ou }\ell) \qquad \textbf{(1)}$$

dépendent exclusivement de la constante d'équilibre $K_1^0(T)$ de la réaction. Lorsque M et M_xO_y sont à l'état condensé (solide ou liquide), la constante $K_1^0(T)$ s'écrit :

$$K_1^0(T) = \frac{p^0}{p_{O_{2\text{éq}}}} = \exp-\left(\frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT}\right) \qquad \textbf{(6.13)}$$

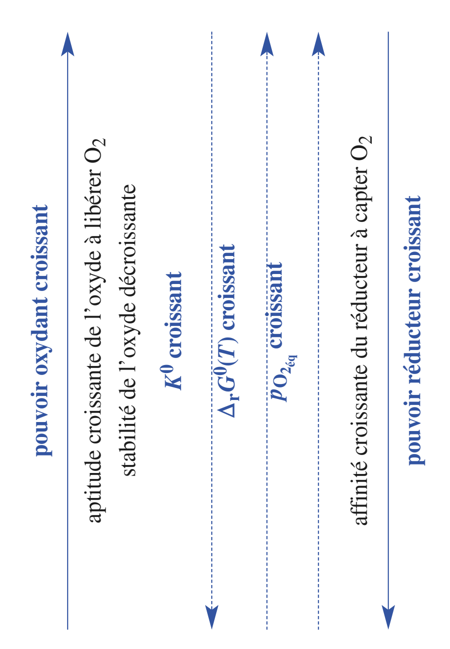
La constante $K_1^0(T)$ est ainsi d'autant plus grande que l'enthalpie libre de réaction correspondante est négative, c'est-à-dire que le point figuratif du système, de coordonnées $(T\,;\,\Delta_r G_1^0)$, se situe dans la partie inférieure du diagramme d'Ellingham (*doc.* 11).

La pression de corrosion $p_{O_{2\text{éq}}}$ du corps simple correspondante est alors très faible ; il en résulte une grande facilité pour l'oxydation du corps simple (sens **1**). Dans ces conditions, le corps simple M est un réducteur fort ; il possède une très bonne aptitude pour capter O_2.

À l'inverse, un oxydant fort correspondrait à un $p_{O_{2\text{éq}}}$ élevé et à un K^0 faible. La réduction de l'oxyde est alors aisée (sens **2**), d'où une grande difficulté à oxyder le corps simple.

Les couples rédox M_xO_y/M peuvent donc, selon les cas, être classés (*doc.* 17) :

– par force croissante de l'oxydant avec accroissement de $p_{O_{2\text{éq}}}$ ou de $\Delta_r G^0$;
– par force croissante du réducteur, que traduit l'accroissement de K^0.



Doc. 17. *Influence des divers paramètres sur la force relative des réducteurs et des oxydants.*

3.3.2. Réduction d'un oxyde par un corps simple

La **réduction** d'une espèce chimique correspond à la diminution du nombre d'oxydation de l'un de ses éléments par capture d'électrons. Ceux-ci n'existant pas à l'état libre, ils proviennent nécessairement d'une autre espèce dont le degré d'oxydation de l'un des éléments augmente : toute réduction d'une espèce correspond à l'oxydation d'une autre.

La réduction d'un oxyde $M'_{x'}O_{y'}$ peut se réaliser avec des réducteurs très divers, corps simples (métal ou non-métal) ou composés (oxyde, chlorure…). Cette réduction est analysée dans le cas où le réducteur est un autre corps simple M'', les autres exemples sont traités plus loin ou renvoyés en exercices.

Il va donc y avoir compétition entre les couples $M'_{x'}O_{y'}/M'$ et $M''_{x''}O_{y''}/M''$:

$$2\frac{x'}{y'}M' + O_2(g) = \frac{2}{y'}M'_{x'}O_{y'} \qquad \Delta_r G_{1'}^0(T) \qquad \textbf{(1a)}$$

$$2\frac{x''}{y''}M'' + O_2(g) = \frac{2}{y''}M''_{x''}O_{y''} \qquad \Delta_r G_{1''}^0(T) \qquad \textbf{(1b)}$$

La solution thermodynamique du problème dépend, entre autres, de l'état physique des constituants autres que le dioxygène.

3.3.2.1. Constituants tous à l'état condensé

Lorsque les quatre constituants (les corps simples M' et M'' et les oxydes $M'_{x'}O_{y'}$ et $M''_{x''}O_{y''}$) sont tous condensés (solide ou liquide), le système constitué par ces quatre espèces seules dans leur phase est indépendant de la pression.

■ Si les quatre espèces parviennent à coexister simultanément, le système est en équilibre selon l'équation :

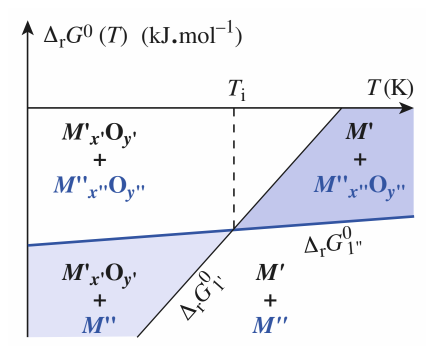
$$\frac{2}{y'}M'_{x'}O_{y'}(\text{cond.}) + 2\frac{x''}{y''}M''(\text{cond.}) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \frac{2}{y''}M''_{x''}O_{y''}(\text{cond.}) + 2\frac{x'}{y'}M'(\text{cond.}) \qquad \Delta_rG_2^0(T) \quad (2)$$

avec : $\Delta_rG_2^0(T) = \Delta_rG_{1''}^0(T) - \Delta_rG_{1'}^0(T)$

ou : $\mathcal{A}_2^0(T) = \Delta_rG_{1'}^0(T) - \Delta_rG_{1''}^0(T)$

Puisque toute phase condensée présente une activité égale à l'unité, le quotient de réaction $Q(T)$ est égale à l'unité ($Q(T) = Q_{éq}(T) = K^0(T) = 1$) alors $\mathcal{A}_2(T) = \mathcal{A}_2^0(T) = -\Delta_rG_2^0$.

La condition d'équilibre se traduit par $\mathcal{A}_2(T) = 0$ et impose ici la température du système : il s'agit de la **température d'inversion T_i** pour laquelle les courbes d'Ellingham des deux couples se croisent (*doc.* 18).



Doc. 18. *Domaines de stabilité des oxydes $M'_{x'}O_{y'}$ et $M''_{x''}O_{y''}$.*
Les zones colorées sont communes à un corps simple déterminé et à l'oxyde de l'autre corps simple.

■ Pour toute autre température, $\mathcal{A}_2(T) \neq 0$. Le système tend à évoluer spontanément jusqu'à la disparition complète du réactif minoritaire :

• dans le sens **1**, si $\mathcal{A}_2(T) > 0$, soit $\Delta_rG_{1'}^0(T) > \Delta_rG_{1''}^0(T)$:
M'' réduit alors $M'_{x'}O_{y'}$, permettant ainsi d'élaborer le corps simple M'. Dans l'exemple choisi (*doc.* 18), il faut avoir $T > T_i$;

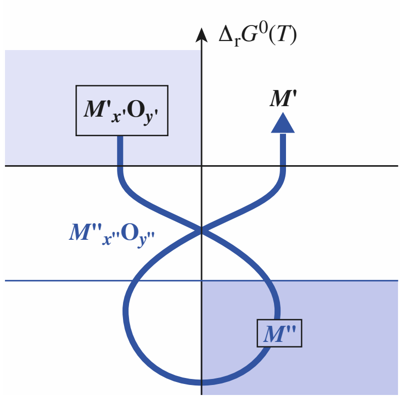
• dans le sens **2**, si $\mathcal{A}_2(T) < 0$, donc pour $T < T_i$ (*doc.* 18) :
M' réduit alors $M''_{x''}O_{y''}$, avec formation du corps simple M''.

La comparaison des domaines de stabilité relatifs des espèces, largement utilisée dans les réactions rédox en solution, s'applique aussi aux réactions rédox par voie sèche. La position des deux couples rédox sur une échelle verticale permet de prévoir l'évolution de la réaction qui les lie et donc d'en déduire la capacité d'un corps simple à réduire ou non un oxyde.

Ainsi, à une température T donnée, le corps simple M'' et l'oxyde $M'_{x'}O_{y'}$ réagiront spontanément l'un sur l'autre, donc dans le sens **1** de l'équation (2), si leurs domaines de stabilité sont disjoints (*doc.* 19). En revanche, ils ne réagiront pas lorsque leurs domaines se recouvrent. La réaction (2) étant favorisée dans le sens **2** de leur formation propre.

Cette conclusion se généralise à tout type de réaction rédox par voie sèche :

Dans le diagramme d'Ellingham, un réducteur réduit l'espèce oxydée de tout couple rédox placé au-dessus de lui, à la température T considérée.



Doc. 19. *Réduction spontanée de $M'_{x'}O_{y'}$ par M''.*

À basse température, des considérations cinétiques viennent très souvent limiter l'évolution prédite par cette étude thermodynamique. Ainsi, l'oxyde de vanadium V_2O_5 peut être porté sans risque à 525 K dans un creuset de nickel malgré la valeur négative de l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$V_2O_5(s) + Ni(s) = NiO(s) + V_2O_4(s) \qquad \Delta_rG_{525}^0 = -117 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Un tel résultat illustre l'existence d'une barrière de potentiel entre les états initial et final, due à la restructuration des divers types de cristaux en équilibre, dont le franchissement nécessite l'apport d'une énergie d'activation élevée.

3.3.2.2. Présence d'un constituant en phase gazeuse

Lorsque l'un (au moins) des quatre constituants précédents est en phase gazeuse, le système constitué par les deux couples rédox, avec $\sum_i \nu_i(g) \neq 0$, dépend de la pression totale p du système.

Les paramètres intensifs susceptibles d'agir sur le système sont alors la pression totale p, la température T et la pression partielle du constituant gazeux. La variance déterminée par la relation **(4.1)** vaut $\boldsymbol{v = 2 - r}$ où r est le nombre d'équilibres reliant les quatre constituants.

Il suffit de connaître un paramètre intensif s'il existe un équilibre chimique, ou deux dans le cas contraire pour que le système soit entièrement déterminé. Précisons à l'aide d'un exemple.

Soit par exemple, les couples rédox NiO / Ni et CO_2 / C ; les équilibres rédox qui régissent le système sont :

• Pour $T < 1\,700$ K : $\quad 2\,Ni(s) + O_2(g) = 2\,NiO(s)$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -479 + 0{,}189 \, . \, T \ \ (\text{kJ} \, . \, \text{mol}^{-1}) \qquad \textbf{(1)}$$

• Pour $T < 2\,500$ K : $\quad C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -393 - 0{,}003 \, . \, T \ \ (\text{kJ} \, . \, \text{mol}^{-1}) \qquad \textbf{(2)}$$

■ La coexistence des quatre constituants NiO, Ni, CO_2 et C implique que soit satisfaite la relation :

$$2\,NiO(s) + C(s) = CO_2(g) + 2\,Ni(s) \qquad K_3^0 = \frac{p_{CO_{2\text{éq}}}}{p^0} \qquad \textbf{(3)}$$

avec : $\quad \Delta_r G_3^0(T) = \Delta_r G_2^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)$

Le système comportant l'équilibre (3) est monovariant et se décrit par la relation $K_3^0 = f(T)$, son affinité $\mathcal{A}_3(T)$ s'écrit :

$$\mathcal{A}_3(T) = -\Delta_r G_3^0(T) - RT \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^0}\right)$$

La condition d'équilibre $\mathcal{A}_3(T) = 0$ implique alors que :

$$\Delta_r G_3^0(T) = -RT \, . \ln K_3^0 = -RT \, . \ln\left(\frac{p_{CO_{2\text{éq}}}}{p^0}\right)$$

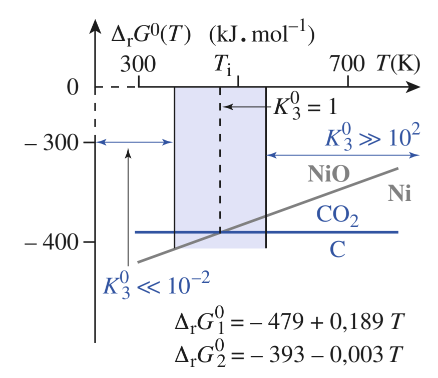
de sorte que le choix de T impose la valeur de $p_{CO_{2\text{éq}}}$, et donc de $p_{\text{éq}}$, ou inversement.

La valeur $K_3^0 = 1$, qui entraîne $\Delta_r G_3^0 = 0$, correspond à l'égalité entre $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$. Elle se produit donc à la température d'inversion $T_i = 448$ K pour laquelle les courbes d'Ellingham se coupent (*doc.* 20).

■ Le système évolue dans le sens **1**, et C réduit quasi totalement NiO en nickel si $\mathcal{A}_3(T) >> 0$, soit $\Delta_r G_3^0(T) << 0$ (et $K_3^0 >> 1$), soit dans ce cas $T >> T_i$.

■ Contrairement au cas précédent, où la réduction de l'oxyde se produisait ou ne se produisait pas selon que l'on soit à une température supérieure ou inférieure à T_i, la réduction de l'oxyde NiO intervient bien avant la température d'inversion de 448 K. Ceci provient de la présence d'une phase gazeuse, ce qui implique que la valeur de K_3^0 diffère de 1.

Dans la pratique, on peut considérer que la réduction de NiO intervient dès que K_3^0 est supérieure à 10^{-2} et qu'elle est totale lorsque $K_3^0 > 10^2$. Dans l'exemple considéré, ceci correspond respectivement à des températures $T_{\text{dém}} \approx 373$ K et $T_{\text{tot}} \approx 560$ K.



Doc. 20. *Domaines de stabilité des oxydes* NiO *et* CO_2 *(*T_i = 448 K*).*
Dans la zone colorée, l'équilibre (3) *n'est pas totalement déplacé* ($K_3^0 \in [10^{-2}\,;\,10^2]$) *dans le sens* **1** *ou le sens* **2** *: les quatre espèces coexistent alors.*

Dans la zone intermédiaire, les deux oxydes NiO et CO_2 sont en équilibre avec les deux corps simples C et Ni, la pression de la phase gazeuse (CO_2) variant de 10^{-2} à 10^2 bar.

3.3.3. Pression du dioxygène à l'équilibre

Dans toutes les réactions rédox par voie sèche qui mettent en jeu des oxydes, le dioxygène, espèce associée à chacun des deux couples en compétition, est présent, mais généralement sous très faible pression.

Afin d'illustrer la méthode permettant d'étudier les systèmes mettant en jeu un ou plusieurs oxydes et des réducteurs, intéressons-nous à titre d'exemple, à la réduction à basse température ($T = 500$ K) d'un *grand excès* d'oxyde de nickel NiO par le carbone, d'une part, et par le zinc, d'autre part.
Dans ces conditions, les couples rédox mis en jeu sont respectivement les couples NiO / Ni et CO_2 / C et les couples NiO / Ni et ZnO / Zn :

$$2\,Ni(s) + O_2(g) = 2\,NiO(s) \qquad \Delta_r G_1^0(T) = -479 + 0{,}189\,.\,T \quad (kJ\,.\,mol^{-1}) \qquad \textbf{(1)}$$

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta_r G_2^0(T) = -393 - 0{,}003\,.\,T \quad (kJ\,.\,mol^{-1}) \qquad \textbf{(2)}$$

$$2\,Zn(s) + O_2(g) = 2\,ZnO(s) \qquad \Delta_r G_4^0(T) = -696 + 0{,}201\,.\,T \quad (kJ\,.\,mol^{-1}) \qquad \textbf{(4)}$$

Les deux équations qui traduisent la réduction de NiO sont alors :

$$2\,NiO(s) + C(s) = 2\,Ni(s) + CO_2(g)$$

$$\Delta_r G_3^0(T) = +86 - 0{,}192\,.\,T \quad (kJ\,.\,mol^{-1}) \qquad \textbf{(3)}$$

$$2\,NiO(s) + 2\,Zn(s) = 2\,Ni(s) + 2\,ZnO(s)$$

$$\Delta_r G_5^0(T) = -217 + 0{,}012\,.\,T \quad (kJ\,.\,mol^{-1}) \qquad \textbf{(5)}$$

■ La réaction (5) = (4) – (1) ne concerne que des phases condensées, d'où $\mathcal{A}_5(T) = \mathcal{A}_5^0(T) = -\Delta_r G_5^0(T)$. À 500 K, $\Delta_r G_5^0 = -211$ kJ.mol^{-1} de sorte que $\mathcal{A}_5 > 0$, la réaction (5) est totale(*). Elle s'achève lorsque le réactif limitant, le zinc, a été entièrement oxydé en ZnO.

Le système final est donc constitué de NiO(s) et de Ni(s), espèces en équilibre avec le dioxygène selon (1), et de ZnO(s). Avec une valeur $\Delta_r G_1^0(500) = -385$ kJ.mol^{-1}, la pression de O_2 est la pression de corrosion du nickel à cette température(**). Sa valeur, tirée de l'équation **(6.11)**, est de :

$$p_{O_{2\acute{e}q}} = p_{cor_{Ni_{500}}} = 6{,}7\,.\,10^{-41}\ \text{bar}$$

■ La réaction (3) = (2) – (1) dépend de la pression partielle de CO_2, en effet $K_3^0 = \dfrac{p_{CO_2}}{p^0}$. À 500 K, $\Delta_r G_3^0 = -10$ kJ.mol^{-1}, ce qui conduit à une pression d'équilibre de $p_{CO_{2\acute{e}q}} = p^0\,.\,\exp\dfrac{\Delta_r G_3^0}{RT} = 11{,}1$ bar.

Dès la mise en présence du carbone et de l'oxyde de nickel, la réduction de celui-ci intervient. L'équilibre (1) étant respecté puisque NiO et Ni coexistent, la pression en dioxygène du système est la même qu'au cas précédent :

$$p_{O_{2\acute{e}q}} = p_{cor_{Ni_{500}}} = 6{,}7\,.\,10^{-41}\ \text{bar}$$

Si la quantité initiale de carbone est insuffisante pour que p_{CO_2} atteigne sa valeur d'équilibre, le carbone est consommé en totalité. Si elle est suffisante, les trois solides NiO, Ni et C coexistent en équilibre avec une phase gazeuse dans laquelle les pressions partielles en O_2 et CO_2 sont leurs pressions d'équilibre $p_{O_{2\acute{e}q}}$(***) et $p_{CO_{2\acute{e}q}}$.

(*) À 500 K, $\Delta_r G_5^0 << \Delta_r G_3^0$, la réaction (5) est la plus favorisée d'un point de vue thermodynamique, elle se produit la première.

(**) Le zinc (s) étant totalement consommé, il disparaît du système et l'équilibre (4) est rompu. $\Delta_r G_4^0(500\text{ K})$, ne peut être utilisé pour calculer $p_{O_{2\acute{e}q}}$.

(***) $p_{O_{2\acute{e}q}}$ peut aussi être calculé à l'aide de $K_2^0 = \dfrac{p_{CO_{2\acute{e}q}}}{p_{O_{2\acute{e}q}}}$ avec $p_{CO_{2\acute{e}q}}$ calculé à l'aide de K_3^0.

Ce résultat est généralisable :

Au cours de la réduction d'un oxyde Ox_1, introduit en excès par une espèce Red_2, la pression de dioxygène à l'équilibre est la pression de corrosion $p_{O_{2éq}}$ de Red_1.

Application 3

Réduction de la silice SiO_2, oxydation de l'aluminium

Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^0$, entropie absolue S^0) de l'aluminium, du silicium et de leurs oxydes sont indiquées ci-dessous, pour la température de référence $T = 298$ K.

composé	O_2(g)	Al(s)	Al_2O_3(s)	Si(s)	SiO_2(s)
$\Delta_f H^0$ (kJ . mol^{-1})	0	0	– 1 676	0	– 910,7
S^0 (J . K^{-1} . mol^{-1})	205,0	28,4	50,9	18,8	41,5

1) *Établir, pour $T < 1\,400$ K, les équations $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ d'oxydation de l'aluminium et du silicium, ramenées à la combinaison d'une mole de dioxygène.*

2) *Calculer la valeur numérique, à $T = 1\,000$ K, de l'enthalpie libre $\Delta_r G_3^0$ de la réaction d'équation :*

$$SiO_2 + \frac{4}{3}\,Al = \frac{2}{3}\,Al_2O_3 + Si \qquad (3)$$

Montrer ainsi qu'il est déconseillé de faire fondre l'aluminium dans un creuset en silice.

3) *Évaluer la valeur numérique de la pression minimale de dioxygène nécessaire, à $T = 1\,400$ K, pour que débute l'oxydation :*

a) *de l'aluminium pur ;*

b) *d'un alliage* Fe-Al *présentant une activité en aluminium égale à* 10^{-2}.

Données :

$\Delta_{fus}H^0(Al) = 10{,}8$ kJ . mol^{-1} ; $T_{fus}(Al) = 932$ K ;

$T_{fus}(Si) = 1\,410$ K .

(D'après Concours Centrale-Supélec, PC.)

1) La méthode de calcul développée à l'*application* 1 conduit aux équations suivantes ($\Delta_r G^0$ en kJ . mol^{-1}) :

Pour le couple Al_2O_3 / Al

• $T \in [300 ; 932]$:

$$\frac{4}{3}\,Al(s) + O_2(g) = \frac{2}{3}\,Al_2O_3(s) \qquad \textbf{(1a)}$$

$$\mathbf{\Delta_r G_{1a}^0(T) = -\,1\,117 + 0{,}2089\,.\,T}$$

• $T \in [932 ; 1\,400]$:

$$\frac{4}{3}\,Al(\ell) + O_2(g) = \frac{2}{3}\,Al_2O_3(s) \qquad \textbf{(1b)}$$

$$\mathbf{\Delta_r G_{1b}^0(T) = -\,1\,132 + 0{,}2244\,.\,T}$$

Pour le couple SiO_2 / Si

$T \in [300 ; 1\,400]$:

$$Si(s) + O_2(g) = SiO_2(s) \qquad \textbf{(2)}$$

$$\mathbf{\Delta_r G_2^0(T) = -\,910{,}7 + 0{,}1823\,.\,T}$$

2) À $T = 1\,000$ K, l'aluminium est liquide donc :

$$SiO_2(s) + \frac{4}{3}\,Al(\ell) = \frac{2}{3}\,Al_2O_3(s) + Si(s) \qquad \textbf{(3)}$$

Comme (3) = (1b) – (2), il vient :

$$\Delta_r G_3^0(T) = \Delta_r G_{1b}^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)$$
$$= -\,221{,}1 + 0{,}0421\,.\,T \quad (\text{kJ . mol}^{-1})$$

Soit, pour $T = 1\,000$ K :

$$\mathbf{\Delta_r G_3^0(1\,000\ K) = -\,179{,}0\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

soit : $\mathcal{A}_3 = \mathcal{A}_3^0 = -\,\Delta_r G_3^0(T)$ donc $\mathcal{A}_3 > 0$

L'attaque de la silice par l'aluminium liquide se produit et elle est totale.

3) L'oxydation de l'aluminium liquide est décrite par (1b). L'affinité du système est alors :

$$\mathcal{A}_{1b}(T) = -\Delta_r G^0_{1b}(T) - RT.\ln \frac{(a_{Al_2O_3})^{2/3}}{(a_{Al})^{4/3}.a_{O_2}}$$

$$= -\Delta_r G^0_{1b} + RT.\left(\frac{4}{3}\ln a_{Al} + \ln \frac{p_{O_2}}{p^0}\right)$$

À l'équilibre : $\mathcal{A}_{1b}(T) = 0$

et :

$$p_{O_{2_{éq}}} = p^0.\exp\left(\frac{-1\,132 + 0{,}2244\,T}{8{,}314.10^{-3}\,T} - \frac{4}{3}\ln a_{Al}\right)$$

a) Pour Al pur à 1 400 K :

$a_{Al} = 1$ conduit à : $\boldsymbol{p_{O_{2_{éq}}} = 3{,}1.10^{-31}}$ **bar**

b) Pour l'alliage à 1 400 K :

$a_{Al} = 10^{-2}$ conduit à : $\boldsymbol{p_{O_{2_{éq}}} = 1{,}4.10^{-28}}$ **bar**

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 6 et 7.***

3.3.4. Coexistence de plusieurs oxydes d'un même élément

Lorsque plusieurs oxydes sont susceptibles de se former, l'étude des tracés des diagrammes d'Ellingham correspondants permet de déterminer ceux qui sont stables. Deux cas sont industriellement intéressants : ceux du carbone et du fer.

3.3.4.1. Stabilité du carbone et de ses oxydes

Les réactions d'oxydation du carbone s'avèrent particulièrement simples, car aucun changement (d'état ou de structure des composés) n'intervient, et ce, sur un large domaine de température.

Le graphite, variété thermodynamiquement stable du carbone, est solide, et le dioxygène et les oxydes de carbone CO et CO_2 sont gazeux.

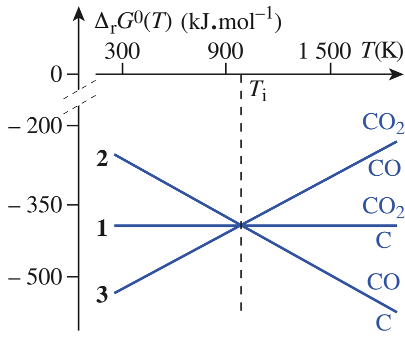
■ Rapportées à une mole de O_2, les deux réactions d'oxydation du graphite sont :

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta_r G^0_1(T) = -393 - 0{,}003.T \quad (kJ.mol^{-1}) \qquad \textbf{(1)}$$

$$2\,C(s) + O_2(g) = 2\,CO(g) \qquad \Delta_r G^0_2(T) = -221 - 0{,}179.T \quad (kJ.mol^{-1}) \qquad \textbf{(2)}$$

En accord avec les conclusions du *paragraphe* 2.2.1., la fonction $\Delta_r G^0_1(T)$ est pratiquement indépendante de la température ($\sum_i \nu_{i_1}(g) = 0$), alors que la fonction $\Delta_r G^0_2(T)$ décroît quand la température augmente ($\sum_i \nu_{i_2}(g) = 1$).

Les courbes **1** et **2** représentatives de ces fonctions se coupent vers 980 K (*doc.* 21).



Doc. 21. *Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes (tracé provisoire).*

■ Il existe une troisième réaction associant ces diverses espèces gazeuses :

$$2\,CO(g) + O_2(g) = 2\,CO_2(g) \qquad \Delta_r G^0_3(T) \qquad \textbf{(3)}$$

Avec $\sum_i \nu_{i_3}(g) = -1$, $\Delta_r S^0_3(T) < 0$ et la fonction $\Delta_r G^0_3(T)$ croît quand T augmente.

La réaction (3) est une combinaison linéaire des deux autres :

$$\textbf{(3)} = 2 \times \textbf{(1)} - \textbf{(2)}$$

d'où : $$\Delta_r G^0_3(T) = 2\,\Delta_r G^0_1(T) - \Delta_r G^0_2(T)$$

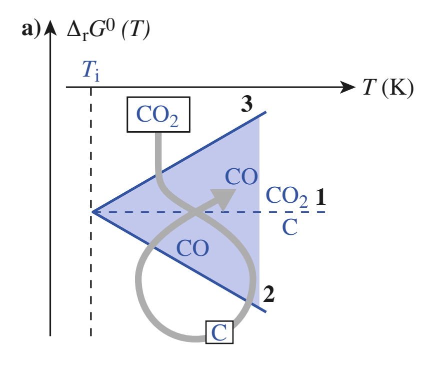
La courbe **3** passe donc, elle aussi, par le point d'intersection des courbes **1** et **2** (*doc.* 21). La température $T_i \approx 980$ K constitue une température particulière du système. **À la température d'inversion T_i, les quatre constituants O_2, C, CO et CO_2 sont en équilibre.**

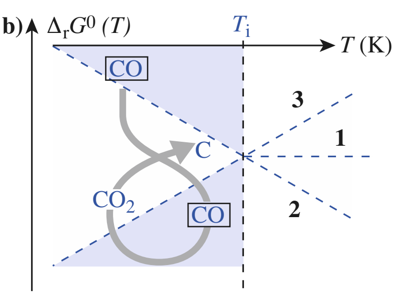
• **Pour $T > T_i$, l'oxydation du carbone par le dioxygène engendre la formation du monoxyde CO** dans les conditions décrites par la courbe **2**, et non celle du dioxyde CO_2 thermodynamiquement moins stable : $\Delta_r G^0_2(T) < \Delta_r G^0_1(T)$ (*doc.* 22a).

La rupture de l'équilibre (2), à une température T donnée, impliquant la disparition totale du carbone, la courbe **1**, pour laquelle devrait s'établir l'équilibre (1), n'existe pas en réalité. Seule, l'oxydation de CO en CO_2, que décrit la courbe **3**, est observable.

La réduction de CO_2 s'effectue symétriquement en deux étapes, formation de CO d'abord, puis de C.

• **Pour $T < T_i$, l'oxydation du carbone provoque directement la formation du dioxyde CO_2**, thermodynamiquement plus stable : $\Delta_r G_1^0(T) < \Delta_r G_2^0(T)$ que le monoxyde CO (*doc.* 22b). La courbe **2** n'a donc aucune réalité physique.
À l'inverse, la réduction de CO_2 en CO (courbe **3**) ou en C (courbe **1**) aboutit à la formation du graphite. CO est donc instable ; pour $T < 980$ K ; il se dismute (*doc.* 22b). Le domaine de stabilité de chacune des trois espèces est alors délimité par les segments de droite caractéristiques des réactions rédox ayant physiquement un sens (*doc.* 23).





Doc. 22. *Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes, avec indication des domaines de stabilité de* CO *:*
a) *pour $T > T_i$: médiamutation de* C *et* CO_2 *;*
b) *pour $T < T_i$: dismutation de* CO.

■ Une réaction particulière combine les trois espèces carbonées : c'est la **réaction de Boudouard**, symbolisée ici par **(4)** :

$$CO_2(g) + C(s) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\,CO(g) \qquad \Delta_r G_4^0(T) = 172 - 0{,}176\,.\,T\,(\text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}) \quad \textbf{(4)}$$

qui se déduit des réactions d'oxydation du carbone : (4) = (2) – (1) . L'équilibre de Boudouard a une variance $v = 2$ de sorte que le système est entièrement défini en se fixant deux paramètres, par exemple p et T. Les pressions partielles, p_{CO} et p_{CO_2}, s'en déduisent. La température T_i constitue la température d'inversion de cet équilibre. En effet à T_i, $\Delta_r G_1^0(T_i) = \Delta_r G_2^0(T_i)$, de sorte que $\Delta_r G_4^0(T_i) = 0$.

La constante de l'équilibre de Boudouard peut s'exprimer en fonction de la fraction molaire en monoxyde de carbone, avec :

$$p_{CO} = x_{CO}\cdot p \quad \text{et} \quad p_{CO_2} = x_{CO_2}\cdot p = (1 - x_{CO})\cdot p$$

$$K_4^0(T) = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}\cdot p^0} = \frac{x_{CO}^2}{(1 - x_{CO})}\cdot\frac{p}{p^0}$$

Comme K_4^0 ne dépend que de la température, il en résulte des fonctions $x_{CO} = f(T)$, à p fixée, et des fonctions $x_{CO} = g(p)$, à T fixée.

D'un point de vue industriel, il est intéressant de représenter leur évolution en fonction de :

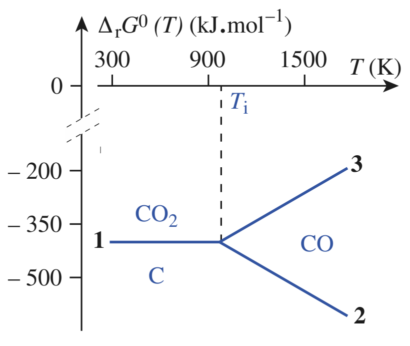
• la température T : diagrammes isobares établis pour des pressions p données (*doc.* 24a) ;

• la pression p : diagrammes isothermes tracés pour des températures T données (*doc.* 24b).

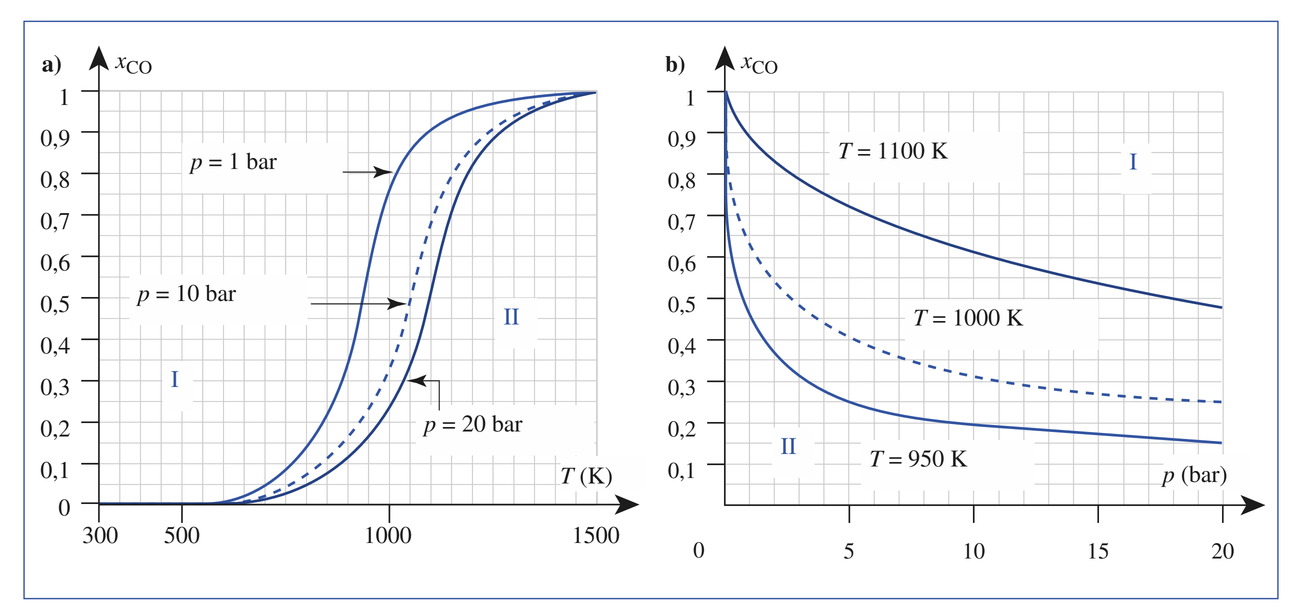
Les graphes $x_{CO} = f(T)$ et $x_{CO} = f(p)$ indiquent que la formation du monoxyde de carbone CO est favorisée à haute température et basse pression, ce qui est en accord, d'après les lois de Van't Hoff et de Le Chatelier, avec le caractère endothermique et l'accroissement d'entropie de l'équilibre **(4)** ($\Delta_r H_4^0$ et $\sum_i \nu_{i_4}(g)$ positifs).
Chaque graphe partage le plan en deux zones :

• **Zone I** : le monoxyde de carbone est en excès par rapport à l'état d'équilibre, de sorte que la réaction **(4)** est déplacée dans le sens **2** ; CO n'est pas stable dans cette zone et le retour à l'équilibre s'effectue grâce à la dismutation du monoxyde de carbone CO.

• **Zone II** : le monoxyde de carbone est ici en défaut par rapport à l'état d'équilibre. Le système $CO - CO_2$ est stable dans cette zone en l'absence de carbone, sinon la réaction de Boudouard, prise dans son sens **1**, assure le retour à l'équilibre.



Doc. 23. *Domaines de stabilité du carbone et de ses oxydes.*



Doc. 24. *Fraction molaire en* CO *dans l'équilibre de Boudouard en représentation isobare* **a)** *et isotherme* **b)**.

Dans la pratique, la dismutation de CO se révèle être une réaction très lente. Du monoxyde de carbone, éventuellement métastable, peut, dès lors, exister en quantité appréciable à toute température, d'où son emploi en sidérurgie dans les hauts fourneaux ($T \in$]600 ; 2 000 K[) et les risques d'asphyxie qu'engendre sa présence à température ambiante (très importante toxicité de CO, base de Lewis, qui se fixe sur l'élément fer véhiculé par l'hémoglobine).

3.3.4.2. Stabilité du fer et de ses oxydes

En présence de dioxygène, le fer conduit à la formation de trois oxydes : la *wüstite* FeO, la *magnétite* Fe_3O_4 et l'*hématite* Fe_2O_3. Le diagramme d'Ellingham complet du fer et de ses oxydes met alors en jeu six couples Ox_i/Red_i différents : FeO/Fe **(1)**, Fe_3O_4/Fe **(2)**, Fe_2O_3/Fe **(3)**, Fe_3O_4/FeO **(4)**, Fe_2O_3/FeO **(5)** et Fe_2O_3/Fe_3O_4 **(6)**.

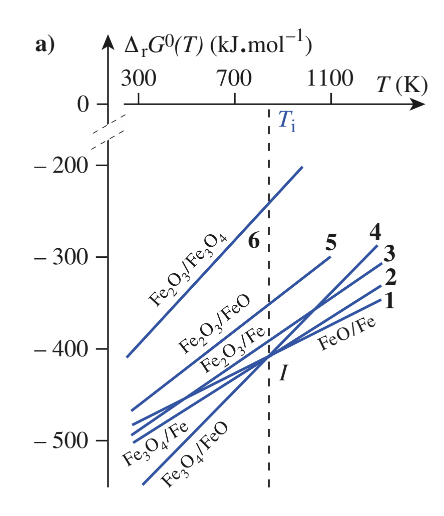
Les graphes $\Delta_r G_i^0(T)$ (i = **1…6**) correspondants, dont l'expression sera établie à l'*exercice* 8, sont tracés (*doc.* 25a). Les courbes **1**, **2** et **4** se coupent en un même point *I*. À la température $T_i \approx 843$ K, les trois phases solides Fe, FeO et Fe_3O_4, en équilibre deux à deux avec le dioxygène, sont en équilibre :

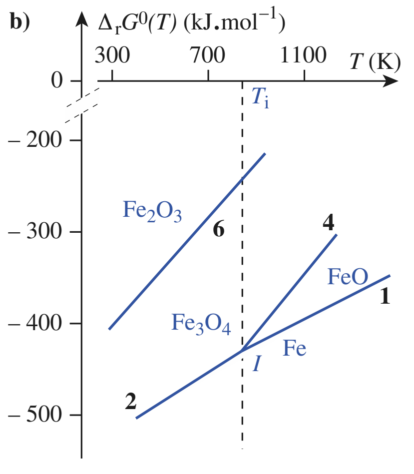
$$Fe_3O_4(s) + Fe(s) = 4\,FeO(s) \qquad \Delta_r G_7^0(T) \qquad \textbf{(7)}$$

L'équilibre (7) est invariant, le point d'intersection (ou *point triple*) *I* constitue un point fixe du système.

La méthode développée au *paragraphe* 3.3.4.1. permet, en considérant la position relative des diverses courbes rédox, de définir le domaine de stabilité du fer et de ses oxydes (*doc.* 25b).

■ Quelle que soit la température, la réduction de l'hématite Fe_2O_3 donne toujours en premier lieu la magnétite Fe_3O_4 : par analogie à ce qui a été dit au *paragraphe* 3.3.4.1., les courbes **3** et **5**, comprises entre **6** et la résultante de **1** et **2**, ne correspondent pas à des situations réelles. Le produit de la réduction ultérieure de la magnétite diffère ensuite selon la température.





Doc. 25. *Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes :* **a)** *courbes d'oxydation ;* **b)** *domaines de stabilité.*

■ Pour $T < T_i$, l'oxyde Fe_3O_4 est directement réduit à l'état de fer (courbe **2**). L'oxyde FeO est donc instable au-dessous de T_i : il se dismute en Fe_3O_4 et Fe.

■ Pour $T > T_i$, la réduction de Fe_3O_4 donne, dans un premier temps, la wüstite FeO (courbe **4**), puis le fer métal (courbe **1**). À l'inverse, l'oxydation du fer au stade de fer (III) s'effectue en trois étapes : formation de FeO, puis de Fe_3O_4 et enfin de Fe_2O_3.

La réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone s'effectue industriellement dans un haut fourneau.

► ***Pour s'entraîner : ex. 8 et 16.***

3.4. Généralisation du modèle d'Ellingham

Le principe de construction du diagramme d'Ellingham des oxydes est généralisable à tout système associant une espèce réduite, le plus souvent un corps simple, à l'une de ses formes oxydées (hydrure, halogénure, sulfure, nitrure, carbure, borure...).

3.4.1. Diagramme d'Ellingham des halogénures

Les diagrammes d'Ellingham concernent les réactions d'oxydation par les dihalogènes, rapportées à une mole de X_2 :

$$\frac{2}{n}M + X_2(g) = \frac{2}{n}MX_n \qquad \Delta_r G_3^0 \quad (3)$$

où n coïncide, dans ce cas particulier, avec le nombre d'oxydation du corps simple dans l'halogénure(*).

(*) Certains chlorures, peu nombreux il est vrai, sont polymétalliques ; leur formule s'écrit alors :

$$\frac{2x}{y}M + Cl_2(g) = \frac{2}{y}M_xCl_y$$

C'est le cas du calomel ou dichlorure de mercure (I) Hg_2Cl_2 pour lequel :

$$2Hg(\ell) + Cl_2(g) = Hg_2Cl_2(s)$$

Si la réaction (3) est, en principe, envisageable avec tous les halogènes, dans la pratique, seules celles qui mettent en jeu le dichlore présentent le même intérêt que dans le cas des oxydes. Les fluorures ne sont utilisés que dans le cas de l'uranium, les bromures et les iodures sont facilement transformés en chlorures par action du dichlore.

Le diagramme d'Ellingham des chlorures est donné au *document* 26 (page suivante). Les nombreux points anguleux qu'il comporte mettent en évidence la tendance nettement plus marquée des chlorures que des oxydes à l'ébullition (points **e**) et même à la sublimation (points **s**).

De nombreux chlorures existant à l'état gazeux, les quatre constituants de la réaction de réduction d'un chlorure par un corps simple sont rarement tous à l'état condensé. La réduction s'apparente donc à celle traitée au *paragraphe* 3.3.2.2. pour les oxydes.

Comme pour les oxydes (*doc.* 13), la pression de corrosion par le dichlore p_{Cl_2} en un point quelconque d'un diagramme se lit directement sur l'abaque correspondante (*doc.* 26) par extrapolation du segment de droite joignant ce point à l'origine des coordonnées.

► ***Pour s'entraîner : ex. 9.***

changement d'état	métal	chlorure
fusion	F	f
ébullition	E	e
sublimation	S	s

Doc. 26. *Diagramme d'Ellingham des chlorures.*
Par analogie avec ce qui a été fait pour O_2, il est, là aussi, intéressant de tracer les graphes $y_i = RT \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^0}$.

3.4.2. Diagramme d'Ellingham des sulfures

Les diagrammes d'Ellingham impliquent que les deux membres du couple rédox par voie sèche soient liés par l'intermédiaire d'une espèce gazeuse.

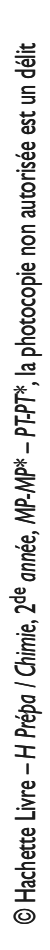
Le diagramme d'Ellingham du soufre n'a donc de sens qu'au-delà de la température d'ébullition de ce corps (T_{vap} = 718 K) dont l'état standard est alors la molécule de disoufre S_2.

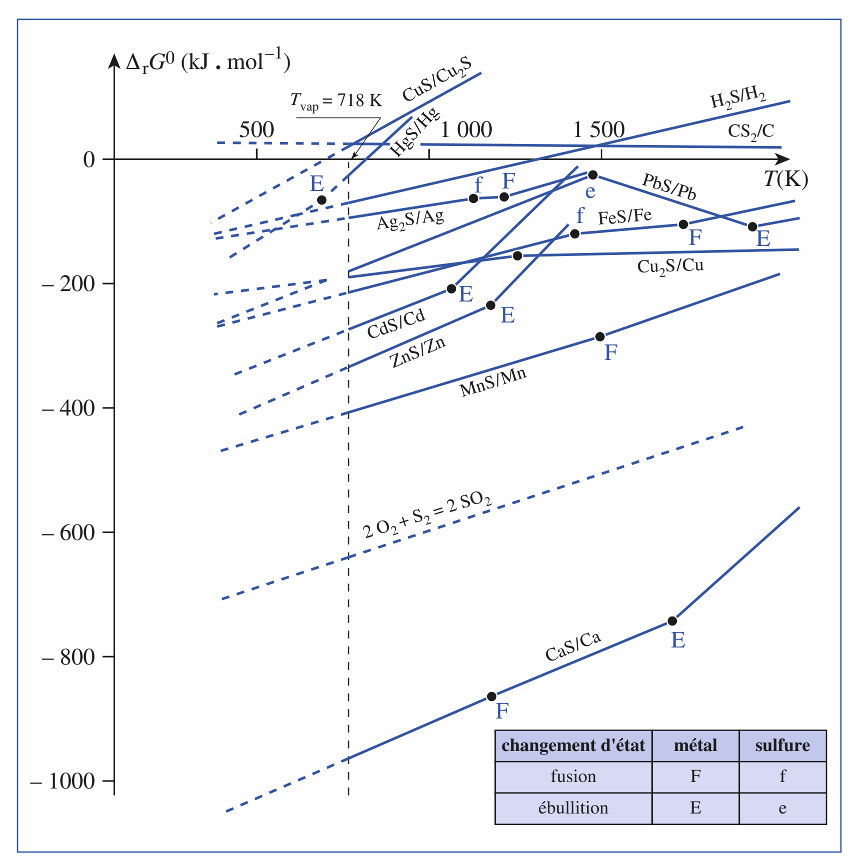
Les diagrammes d'Ellingham concernent les réactions d'oxydation par le disoufre S_2, qui sont rapportées à une mole de celui-ci :

$$\frac{2x}{y} M + S_2(g) = \frac{2}{y} M_x S_y \qquad \Delta_r G_4^0 \quad (4)$$

Contrairement aux chlorures, les sulfures sont difficilement fusibles, leur température de fusion étant en général supérieure à 1 000 K (seules exceptions CS_2 et H_2S).

À l'exclusion des sulfures alcalino-terreux très stables (*doc.* 27), les valeurs de $\Delta_r G_4^0$ sont peu importantes pour les autres sulfures ; elles sont en particulier nettement plus faibles que celles des oxydes correspondants, $\Delta_r G_1^0$. Il sera donc relativement aisé de réduire un sulfure. Les réactions étant ici entre constituants tous à l'état condensé (*cf.* § 3.3.1.1.), elles seront totales.





changement d'état	métal	sulfure
fusion	F	f
ébullition	E	e

◀ **Doc. 27.** *Diagramme d'Ellingham des sulfures.*

4 Applications industrielles

4.1. Métallurgie extractive

L'élaboration d'un métal passe par la réduction d'un de ses dérivés, oxydes, chlorures, sulfures, dans lequel il se trouve à un degré d'oxydation positif.

Cette réduction peut être réalisée par *voie chimique* ou par *voie électrochimique*.

La voie chimique concerne essentiellement les métaux d'électronégativité moyenne tels que les métaux des blocs *d* et *p*. La réduction de l'espèce oxydée intervient par *voie sèche*. Pour des raisons pratiques, les réactions par voie chimique ont généralement lieu à température élevée ; le métal est souvent recueilli à l'état liquide, parfois à l'état gazeux, d'où le nom de **réduction thermique** ou **pyrométallurgie** donné à ce genre d'élaboration.

La seconde voie concerne plus spécifiquement les métaux fortement réducteurs, tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux ou l'aluminium, difficiles à réduire (*cf. chap*. 8). Ces métaux sont élaborés par électrolyse d'où le nom de **réduction électrochimique**.

Cette électrolyse peut être celle de l'oxyde ou du chlorure fondus : l'électrolyse est alors dite *ignée*. S'il s'agit de l'électrolyse d'une solution aqueuse, on parle d'**hydrométallurgie**.

Intéressons-nous aux réductions par voie chimique des oxydes, des chlorures et des sulfures.

4.2. Réduction des oxydes : choix d'un réducteur industriel

Bien que le diagramme d'Ellingham apporte de précieux renseignements quant au choix des meilleures **conditions thermodynamiques**, il ne constitue qu'un élément dans la détermination du processus industriel à mettre en œuvre pour la réduction au stade de métal.

L'industrie prend aussi en compte :

- des **considérations cinétiques** (vitesse des réactions mises en jeu) ;
- des **considérations chimiques** (facilité de séparation des produits formés) ;
- des **considérations économiques** (coûts de production).

Le compromis entre tous ces paramètres réside en l'utilisation de réducteurs bon marché, agissant à température assez basse pour limiter les déperditions d'énergie thermique, mais assez élevée pour que la réaction reste rapide. C'est la raison pour laquelle les **réducteurs industriels** des oxydes usuels sont essentiellement le **carbone C**, **le monoxyde de carbone CO** et le **dihydrogène H_2**, qui donnent tous un produit d'oxydation gazeux (CO, CO_2 ou H_2O), donc facile à éliminer.

Les deux réducteurs à base de carbone (C et CO) sont bon marché, mais présentent le risque, d'autant plus important que la température est élevée, de conduire à la formation de carbures métalliques.

Le dihydrogène n'engendre pas de réaction parasite (hydrures), mais coûte cher : son emploi est donc limité à l'élaboration des métaux qui donnent facilement des carbures.

Les trois réducteurs industriels les plus utilisés correspondent aux couples rédox CO/C, CO_2/CO et H_2O/H_2. Le diagramme de stabilité du carbone et de ses oxydes (*doc.* 23) montre que le dihydrogène devrait être en compétition avec le monoxyde de carbone, à basse température, et avec le carbone, à haute température, le changement de nature du réducteur carboné s'effectuant à la température $T_i = 980$ K (*doc.* 28) ; d'où :

D'un point de vue thermodynamique, le meilleur réducteur industriel est le monoxyde de carbone pour $T < 980$ K, le carbone pour $T > 980$ K.

D'un point de vue cinétique, le problème est plus complexe, puisque la lenteur de la réaction de dismutation de l'équilibre de Boudouard autorise la présence de CO à une température nettement inférieure à 980 K.

La compétition entre les couples rédox CO_2/CO et H_2O/H_2 se traduit par un équilibre connu sous le nom d'*équilibre de conversion de* CO :

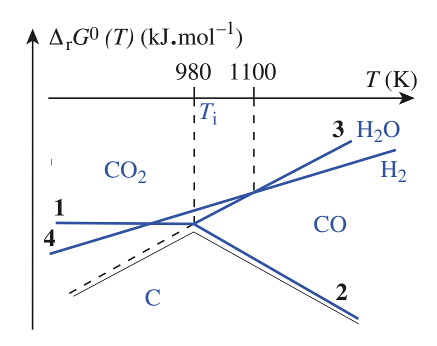
$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$

caractérisé par une température d'inversion avoisinant 1 100 K, de sorte que (*doc.* 28) :

Le monoxyde de carbone est un meilleur réducteur que le dihydrogène jusqu'à 1 100 K. C'est l'inverse au-delà.

Le *document* 29 précise les principaux réducteurs utilisés dans l'industrie ; le carbone C, le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2 sont les plus utilisés.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 10.***



Doc. 28. *Comparaison des réducteurs industriels.*
La courbe noire donne, en fonction de la température, la nature du meilleur réducteur industriel au vu des conditions thermodynamiques.

réducteur	oxyde à réduire
carbone	SiO_2 SnO_2 WO_3
monoxyde de carbone	Fe_2O_3, Fe_3O_4 PbO ZnO
dihydrogène	GeO_2 In_2O_3 MoO_2, MoO_3 WO_2, WO_3
aluminium	BaO CaO Cr_2O_3 Co_3O_4 SrO
calcium	V_2O_5
magnésium	B_2O_3 SiO_2
silicium	MgO

Doc. 29. *Réducteurs industriels de quelques oxydes.*
Les réductions par l'aluminium, le calcium et le magnésium sont respectivement désignées par aluminothermie, calciothermie *et* magnésiothermie.

4.3. Réduction des halogénures

Le couple HCl / H_2, qui met en jeu le seul réducteur gazeux envisageable, est placé très haut dans le diagramme d'Ellingham des chlorures (*doc.* 26). Le dihydrogène est donc un réducteur médiocre qui ne réduit que quelques chlorures (*doc.* 30).

Les réactions de réduction s'opèrent par pyrométallurgie. Ainsi, les métaux de la colonne **4** (M = Ti, Zr, Hf) s'obtiennent par magnésiothermie : action du magnésium sur le chlorure MCl_4 gazeux. Il faut ensuite séparer, l'un de l'autre, les deux produits de la réaction, le chlorure $MgCl_2$ et le métal M.

Le seul fluorure utilisé est UF_4 ; sa réduction par le magnésium ou le calcium s'effectue vers 900 K avec formation d'uranium métal et de fluorure CaF_2 ou MgF_2.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 11.***

réducteur	chlorure à réduire
calcium	CsCl RbCl UF_4
dihydrogène	$NbCl_5$, $NbCl_4$ $SiHCl_3$, $SiCl_4$ $TaCl_5$
magnésium	$BeCl_2$ $HfCl_4$ $TiCl_4$ UF_4 $ZrCl_4$
sodium	$TiCl_4$

Doc. 30. *Réducteurs industriels de quelques halogénures.*

4.4. Traitement des sulfures

Le soufre étant l'homologue supérieur de l'oxygène, on pourrait s'attendre à de fortes analogies entre les diagrammes d'Ellingham des oxydes et des sulfures. Il n'en est rien pour deux raisons :

• vu la position du couple H_2S / H_2 (*doc.* 27), le dihydrogène est, comme dans le cas des chlorures, un mauvais réducteur des sulfures métalliques ;

• contrairement aux oxydes, où il donne deux produits d'oxydation gazeux, le carbone ne conduit qu'à la formation d'un seul composé, CS_2, qui libère spontanément le soufre.

Des réactions de pyrothermie sont certes envisageables, mais en nombre limité. Le plomb est ainsi purifié par élimination des sulfures d'argent Ag_2S, de bismuth Bi_2S_3 et d'antimoine Sb_2S_3 par un métal plus électropositif, comme le fer.

$$M_xS_y(s) + y\,Fe(s) \longrightarrow y\,FeS(s) + x\,M(s) \qquad (M = Ag, Bi, Sb)$$

La principale méthode de traitement des minerais sulfurés (blende ZnS, chalcocite Cu_2S, cinabre HgS, galène PbS, molybdénite MoS_2) consiste en leur **grillage à l'air**. Cette opération permet d'éliminer le soufre toujours considéré comme un poison des métaux, en l'oxydant en dioxyde de soufre (matière première pour l'industrie de l'acide sulfurique, mais aussi agent de pollution important). Quant à l'élément métallique, il est, selon les cas, soit réduit en métal, soit transformé en oxyde (avec éventuellement un degré d'oxydation différent de celui qu'il avait dans le sulfure). Ainsi, il y a :

■ Réduction vers 600-700 K, dans le cas du mercure et du plomb :

$$HgS(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Hg(g)^{(*)}$$

$$PbS(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Pb(s)$$

■ Passage à l'oxyde, dans le cas du zinc(**), du molybdène et du cuivre :

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,ZnO(g)$$

$$2\,MoS_2(s) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,SO_2(g) + 2\,MoO_3(s)$$

$$2\,Cu_2S(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,Cu_2O(s)$$

Les oxydes formés sont ensuite réduits dans une étape ultérieure : réduction par le carbone, dans le cas de métaux plus réducteurs (M = Mo, Zn) :

(*) Cette réaction se fait très facilement : des morceaux naturels de cinabre laissent perler des gouttes de mercure à température ambiante.

(**) La métallurgie du zinc fait l'objet du *paragraphe* 4.5.

$$ZnO(s) + C(s) \longrightarrow CO(g) + Zn(g)$$

$$MoO_3(s) + 3\ C(s) \longrightarrow 3\ CO(g) + Mo(s)$$

La mise en pratique de cette réduction est aisée dans le cas du zinc (le métal, élaboré à l'état gazeux, est récupéré par condensation). Elle est ardue dans le cas du molybdène, car le produit de la réaction est un solide qu'il est difficile de séparer des réactifs, eux aussi solides.

■ Réduction des ions Cu^+ par l'ion sulfure du sulfure cuivreux lui-même :

$$2\ Cu_2O(s) + Cu_2S(s) \quad = \quad SO_2(g) + \ 6\ Cu(s)$$

de sorte qu'il n'est pas nécessaire de griller la totalité du minerai.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 12.***

4.5. Pyrométallurgie du zinc

Le sulfure de zinc ou *blende* ZnS est le principal minerai de zinc. Dans la nature, il est souvent associé à la galène PbS, à la pyrite FeS_2 et à des sulfures de cadmium CdS, de cuivre CuS, de manganèse MnS, de cobalt CoS... impuretés qu'il faudra éliminer.

L'élaboration du métal zinc par pyrométallurgie comporte principalement deux étapes :

– le grillage de la blende ZnS ;

– la réduction de l'oxyde de zinc ZnO obtenu par grillage.

4.5.1. Grillage de la blende

■ Le minerai qui contient moins de 20 % de zinc est finement broyé, mis en suspension dans l'eau. De l'air est alors insufflé, ce qui a pour conséquence, en présence de tensioactifs, de faire flotter la blende alors que le reste du minerai ou *gangue* se dépose. Cette opération de **flottation** donne un minerai enrichi en zinc (de 40 à 60 % de zinc) appelé **concentré**.

■ Le concentré est chauffé en présence d'air, on observe alors la réaction de **grillage** d'équation(*) :

$$ZnS(s) \ + \ 3/2\ O_2\ (g) \ = \ ZnO\ (s) \ + \ SO_2\ (g)$$

(*) Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction ; cependant le degré d'oxydation du zinc ne change pas il reste à + II en revanche celui de l'oxygène passe de 0 à – II et celui du soufre de – II à + IV.

Pour cette réaction, dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^0(T) = -\ 439{,}1 + 0{,}073\,.\,T \quad (kJ\,.\,mol^{-1})$$

Cette réaction exothermique est favorisée à basse température. Cependant pour des raisons cinétiques elle est industriellement réalisée à 700 °C. À cette température :

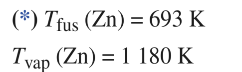
$$\Delta_r G^0(973\ K) = -\ 368{,}1\ kJ\,.\,mol^{-1} \quad \text{et} \quad K^0(973\ K) = 5{,}8\,.\,10^{19}$$

À 700 °C la réaction est donc totale, comme elle est très exothermique elle est **auto-entretenue**.

Les autres sulfures métalliques sont aussi transformés en oxydes. Le dioxyde de soufre SO_2 formé est récupéré et utilisé dans la synthèse de l'acide sulfurique H_2SO_4.

Le mélange obtenu (ZnO, mais aussi en faibles quantités CdO, PbO...) constitue la **calcine** ; les oxydes FeO, SiO_2 , CaO forment un laitier fluide éliminé par coulée.

4.5.2. Réduction de l'oxyde de zinc ZnO


(*) T_{fus} (Zn) = 693 K
T_{vap} (Zn) = 1 180 K

Aspect théorique

Les équations $\Delta_r G^0(T)$ pour la réaction d'équation :

$$2\,Zn + O_2\,(g) = 2\,ZnO \qquad \textbf{(1)}$$

ont été établies à l'*application* 1 ; rappelons-les :

- Pour $T < 693$ K(*) $\qquad \Delta_r G_1^0(T) = -696{,}6 + 0{,}201 \, . \, T$ (kJ . mol^{-1})
- Pour $693 < T < 1180$ K $\qquad \Delta_r G_{1'}^0(T) = -710{,}0 + 0{,}220 \, . \, T$ (kJ . mol^{-1})
- Pour $T > 1\,180$ K $\qquad \Delta_r G_{1''}^0(T) = -939{,}6 + 0{,}415 \, . \, T$ (kJ . mol^{-1})

Portons ces valeurs sur un diagramme ainsi que celles relatives aux couples PbO/Pb, CdO/Cd et aux couples du carbone (*doc.* 31).

Industriellement le carbone et le monoxyde de carbone sont les réducteurs utilisés avec :

$$2\,C(s) + O_2(g) = 2\,CO(g) \qquad \textbf{(2)}$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -221{,}0 - 0{,}179 \, . \, T \quad (\text{kJ . mol}^{-1})$$

$$2\,CO(g) + O_2\,(g) = 2\,CO_2\,(g) \qquad \textbf{(3)}$$

$$\Delta_r G_3^0(T) = -565{,}0 + 0{,}173 \, . \, T \quad (\text{kJ . mol}^{-1})$$

Le graphe relatif au couple ZnO/Zn coupe les graphes relatifs aux couples CO/C et CO_2/CO respectivement en A et B où le métal zinc est à l'état gazeux. À l'aide des relations $\Delta_r G_{1''}^0(T)$, $\Delta_r G_2^0(T)$ et $\Delta_r G_3^0(T)$, il vient :

$$T_A = 1\,210 \text{ K (soit 937 °C)} \quad \text{et} \quad T_B = 1550 \text{ K (soit 1 277 °C)}$$

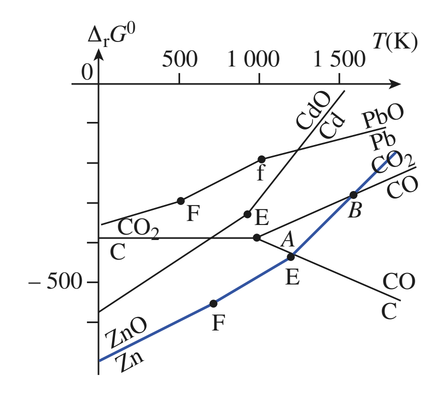
Pour $T > T_A$, la réaction :

$$ZnO(s) + C(s) = CO(g) + Zn(g) \qquad \textbf{(4)}$$

est thermodynamiquement favorisée ; il en est de même à $T > T_B$ pour :

$$ZnO(s) + CO(g) = CO_2(g) + Zn(g) \qquad \textbf{(5)}$$

Sur le diagramme (*doc.* 31), on constate que les oxydes de plomb PbO et de cadmium CdO sont nécessairement réduits par le carbone ou le monoxyde de carbone à T_A et T_B.



Doc. 31. *Diagrammes d'Ellingham relatifs aux espèces mises en jeu dans la pyrométallurgie du zinc.*

Réalisation industrielle

La **réduction** de l'oxyde de zinc s'effectue dans un haut fourneau (*doc.* 32). La calcine, principalement constituée d'oxyde de zinc ZnO, le carbone et un fondant(**) (qui fixera la gangue accompagnant les oxydes) sont introduits par le haut du haut fourneau à une température voisine de 800 °C ; de l'air chaud (950 °C) est injecté à l'aide de tuyères.

Le dioxygène présent dans l'air assure la combustion partielle du carbone afin de produire le monoxyde de carbone CO qui va, avec le carbone, assurer la réduction des différents oxydes selon les équations **(4)** et **(5)** ci-dessus.

La réduction ayant lieu vers 1 000 °C , le zinc et le cadmium apparaissent sous forme de vapeur, alors que le plomb se forme à l'état liquide et se retrouve au bas du haut fourneau.

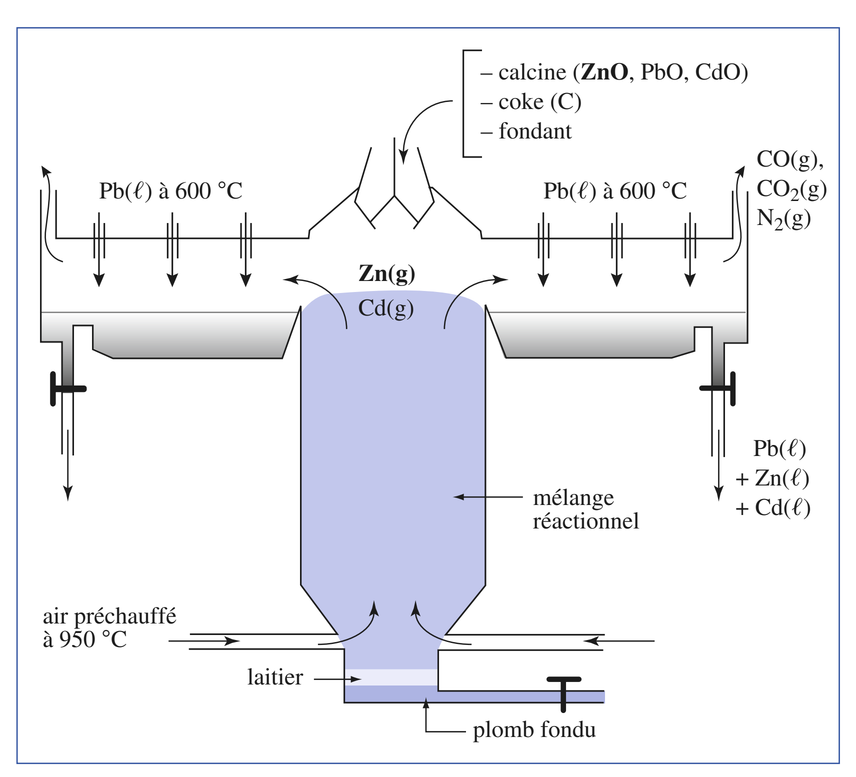
Les vapeurs de zinc et de cadmium sont refroidies et condensées par une pluie de plomb vers 600 °C. Après cette opération appelée **liquation**, le zinc et le cadmium liquides se séparent du plomb liquide par simple décantation. Le zinc ainsi obtenu a une pureté de l'ordre de 98 %. Une distillation finale permet de séparer le zinc ($\theta_{éb}$ = 907 °C) du cadmium ($\theta_{éb}$ = 767 °C). Le zinc obtenu après distillation a une pureté de l'ordre de 99,99 %.

(**) *Fondant* : dans l'industrie, substance qui facilite la fusion d'autres corps.

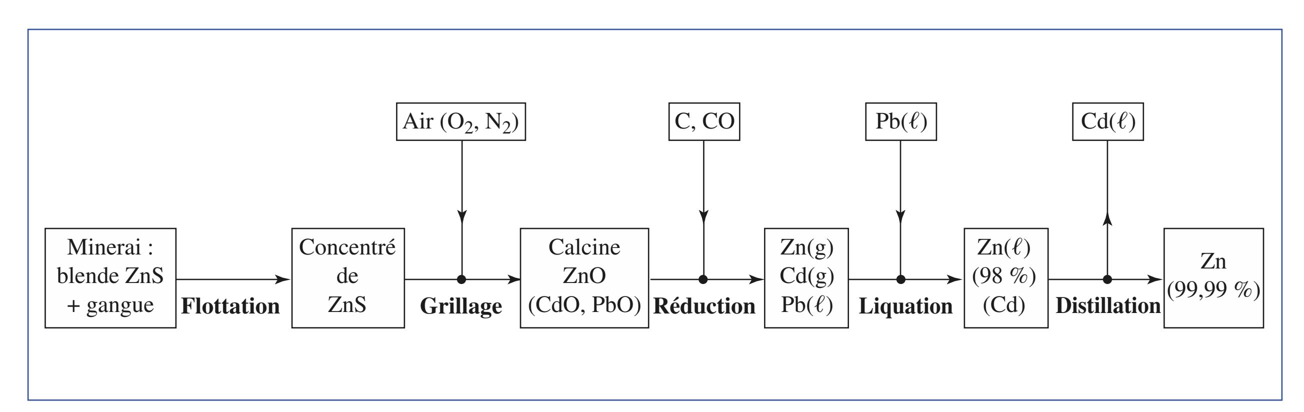
Le *document* 33 résume l'ensemble des opérations mises en jeu dans la métallurgie du zinc.

Environ 20 % du zinc mondial est produit par pyrométallurgie ; le reste est produit par hydrométallurgie (*cf. chap.* 8).

Le zinc est utilisé dans la protection de l'acier contre la corrosion, dans de nombreux alliages (laitons), dans la fabrication des piles...



Doc. 32. *Schéma simplifié du haut fourneau et des condenseurs utilisés pour l'élaboration du métal zinc.*



Doc. 33. *Les principales étapes de la métallurgie du zinc.*

CQFR

RÉACTION RÉDOX PAR VOIE SÈCHE

Réaction rédox par voie sèche

Une réaction rédox par voie sèche correspond à l'association d'une espèce oxydée, l'**oxydant** Ox (par exemple, l'oxydant M_xO_y), et d'une espèce réduite, le **réducteur** Red (par exemple, le corps simple M), phases le plus souvent condensées, liées par l'activité d'une espèce gazeuse (le dioxygène, par exemple).

Réaction de formation d'un oxyde

En vue d'établir les diagrammes d'Ellingham, la réaction de formation d'un oxyde de formule M_xO_y à partir d'un corps simple M est écrite, par convention, en faisant intervenir **une mole** de dioxygène O_2 :

$$2\frac{x}{y}M \quad + \quad O_2(g) \quad = \quad \frac{2}{y}M_xO_y \qquad (1)$$

Réaction de formation d'un halogénure

En vue d'établir les diagrammes d'Ellingham, la réaction de formation d'un halogénure de formule MX_n à partir d'un corps simple M est écrite, par convention, en faisant intervenir une mole de dihalogène X_2 :

$$\frac{2}{n}M \quad + \quad X_2(g) \quad = \quad \frac{2}{n}MX_n \qquad (2)$$

où n coïncide avec le nombre d'oxydation du corps simple dans l'halogénure.

Réaction de formation d'un sulfure

En vue d'établir les diagrammes d'Ellingham, la réaction de formation d'un sulfure de formule M_xS_y à partir d'un corps simple M est écrite, par convention, en faisant intervenir une mole de disoufre S_2 gazeux :

$$2\frac{x}{y}M \quad + \quad S_2(g) \quad = \quad \frac{2}{y}M_xS_y \qquad (3)$$

DIAGRAMME D'ELLINGHAM

Approximation d'Ellingham

C'est l'hypothèse, valable en l'absence de tout changement de phase, selon laquelle enthalpie standard et entropie standard de réaction sont indépendantes de la température. L'enthalpie libre de réaction s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta_rG^0(T) = \Delta_rH^0(T^0) - T.\Delta_rS^0(T^0)$$

Courbe d'Ellingham

C'est la représentation graphique de la fonction $\Delta_rG^0(T) = f(T)$; elle traduit l'état d'équilibre entre le dioxygène, un corps simple M et un de ses oxydes M_xO_y.
Linéaire en l'absence de tout changement d'état physique, elle comporte un point anguleux qui lorsque la température croît est à accroissement de pente lors d'un changement d'état du corps simple M, et à diminution de pente lors d'un changement d'état de l'oxyde M_xO_y.

Affinité chimique

L'affinité chimique $\mathcal{A}$ d'un système, dans lequel M est oxydé en M_xO_y par le dioxygène, ne dépend que de la pression en dioxygène du système lorsque M et M_xO_y sont solides ou liquides :

$$\mathcal{A}(\mathrm{T}) = RT.\ln\frac{K^0}{Q} = RT.\ln\frac{p_{O_2}}{p_{O_{2\text{éq}}}}$$

Propriété d'une courbe d'Ellingham

C'est le lieu des points où, en fonction de T, l'oxyde M_xO_y est en équilibre avec sa forme réduite M. Le réducteur M est stable au-dessous de cette courbe, l'oxydant M_xO_y au-dessus.

CQFR

APPLICATIONS DES DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

Corrosion sèche d'un corps simple

C'est l'oxydation de ce corps simple en l'un de ses oxydes sous l'effet d'un agent gazeux comme le dioxygène.

Conditions de corrosion

Un corps simple est naturellement corrodé par le dioxygène quand l'affinité de la réaction (1) est positive. Soit :

• lorsque, à température T donnée, la pression partielle p_{O_2} est supérieure à la pression de corrosion $p_{O_{2\text{éq}}}(T)$, avec :

$$p_{O_{2\text{éq}}}(T) = p^0 \cdot \exp \frac{\Delta_r G_1^0(T)}{R\,T}$$

• lorsque, à pression partielle p_{O_2} donnée, la température du système est inférieure à la température limite de corrosion T_L, avec :

$$p_{O_2} = p^0 \cdot \exp \frac{\Delta_r G_1^0(T)}{R\,T_L}$$

Un oxyde se décompose naturellement à l'air dès que sa pression de corrosion est supérieure à la pression partielle du dioxygène dans l'air (soit $p_{cor} > 0{,}21$ bar, généralement).

Comparaison de couples rédox

Les couples rédox M_xO_y / M peuvent se classer :

– par force croissante de l'oxydant avec accroissement de $p_{O_{2\text{éq}}}$ ou de $\Delta_r G^0$;

– par force croissante du réducteur.

Réduction d'un oxyde par un corps simple

C'est le résultat de la compétition entre les couples M_xO_y / M et $M'_{x'}O_{y'} / M'$ avec :

$$\frac{2}{y} M_xO_y \quad + \quad 2\,\frac{x'}{y'}\,M' \quad = \quad \frac{2}{y'}\,M'_{x'}O_{y'} \quad + \quad 2\,\frac{x}{y}\,M$$

• La réaction est totale si tous les constituants sont à l'état condensé.

• La réaction est limitée si au moins un des constituants est à l'état gazeux.

Dans le diagramme d'Ellingham, à une température T donnée, tout réducteur réduit l'espèce oxydée de tout couple rédox placé au-dessus de lui.

Présence du dioxygène

Au cours de la réduction d'un oxyde Ox_1, introduit en excès, par une espèce Red_2, la pression du dioxygène à l'équilibre est la pression de corrosion $p_{O_{2\text{éq}}}$ de Red_1.

Réducteurs industriels des oxydes

Ce sont des matériaux, de préférence bon marché, aptes à entraîner une cinétique de réduction rapide, tout en minimisant les déperditions d'énergie thermique. D'un point de vue thermodynamique, le meilleur réducteur industriel est le monoxyde de carbone pour $T < 980$ K et le carbone pour $T > 980$ K. D'un point de vue cinétique, CO est l'agent privilégié en deçà de 1 100 K, le dihydrogène au-delà.

Pour les composés plus difficiles à réduire, il faut utiliser des réducteurs plus forts (Al, Mg, Na...), mais plus coûteux.

Exercices

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS



Allotropie d'un oxyde

L'oxyde de plomb (II) existe, à l'état solide, sous deux variétés allotropiques α, de couleur rouge, et β, de couleur jaune. Les principales caractéristiques thermodynamiques de ces oxydes et du plomb sont rassemblées ci-dessous (T en K, $\Delta_i H^0$ en $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$, S^0 en $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$).

espèce	$\Delta_f H^0_{298}$	S^0_{298}	$T_{\alpha-\beta}$	$\Delta_t H^0_{\alpha-\beta}$	T_{fus}	$\Delta_{fus} H^0$	T_{vap}	$\Delta_{vap} H^0$
Pb(s)	0	64,8	–	–	600	4,77	2 023	178
PbO(s)	– 219,0	66,5	762	1,67	1 159	11,7	1 745	213

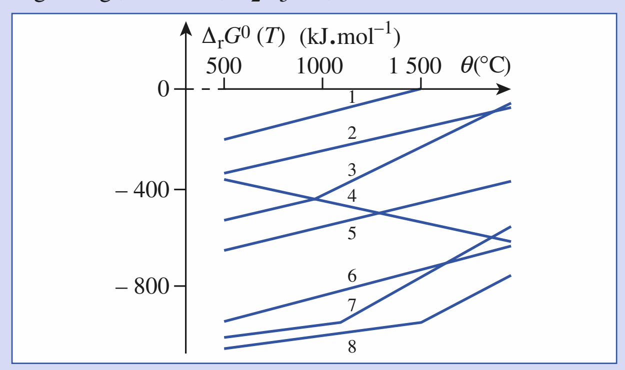
1) Tracer le diagramme d'Ellingham du couple PbO/Pb.

2) Déterminer la température de décomposition de l'oxyde de plomb (II) à l'air (dans l'air, $p_{O_2} = 0{,}21$ bar).



Lecture d'un diagramme d'Ellingham

Le diagramme ci-après rassemble les graphes d'Ellingham relatifs aux couples Al_2O_3/Al ; CO/C ; CaO/Ca ; CuO/Cu ; MgO/Mg ; NiO/Ni ; V_2O_5/V ; ZnO/Zn.



1) Écrire les équations de formation de ces oxydes. En déduire le graphe représentatif du couple CO/C.

2) L'oxyde de cuivre oxyde tous les corps simples considérés ; de même, le calcium réduit tous les oxydes.
Identifier le graphe caractéristique de chacun des couples CaO/Ca et CuO/Cu.

3) Quelle que soit la température, le vanadium réduit l'oxyde de zinc, mais pas l'oxyde de magnésium. La réduction de l'oxyde de zinc par le nickel et celle de l'oxyde de magnésium par l'aluminium n'interviennent qu'à haute température.
Compléter l'identification des graphes.



Réduction de la magnésie

La magnésie et l'oxyde de carbone sont des oxydes thermiquement très stables. Au-delà de 900 K, l'action directe du dioxygène sur le corps simple met en jeu les enthalpies standard de réaction suivantes :

$$2\,C(s) + O_2(g) = 2\,CO(g) \qquad \Delta_r H^0_1 = -\,221{,}0\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} \quad \mathbf{(1)}$$

$$T < 1\,393\ \mathrm{K} : 2\,Mg(\ell) + O_2(g) = 2\,MgO(s) \qquad \Delta_r H^0_2 = -\,1\,225\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} \quad \mathbf{(2)}$$

$$T > 1\,393\ \mathrm{K} : 2\,Mg(g) + O_2(g) = 2\,MgO(s) \qquad \Delta_r H^0_3 = -\,1\,485\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} \quad \mathbf{(3)}$$

1) À 1 000 K, les constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) valent $K^0_1 = 8.10^{20}$ et $K^0_2 = 4.10^{51}$.

a) Calculer $\Delta_r G^0_1$ et $\Delta_r G^0_2$ à 1 000 K. En déduire $\Delta_r S^0_1$ et $\Delta_r S^0_2$ à cette température. **SOS**

b) Exprimer alors $\Delta_r G^0_1(T)$ et $\Delta_r G^0_2(T)$, les conditions d'Ellingham s'appliquant pour $T > 900$ K.

2) Établir l'expression de $\Delta_r G^0_3(T)$.

3) Déterminer le domaine de température dans lequel le carbone réduit la magnésie dans les conditions standard.

SOS : *Utiliser la relation* $\Delta_r G^0_i = -\,RT \ln K_i$.



Pression de dioxygène à l'équilibre

La pression de dioxygène en équilibre avec la (ou les) phase(s) présente(s) d'un système rédox métal-oxyde par voie sèche se détermine en tout point d'un diagramme d'Ellingham température-enthalpie libre de réaction.

1) Établir, dans le référentiel proposé à l'*exercice* 1, l'expression $p_{O_{2\text{éq}}} = f(\theta)$.

2) Déterminer la pression de corrosion du cuivre et du vanadium à $\theta = 1\,500$ °C à l'aide du document de l'*exercice* 1.

3) Évaluer le domaine de température pour lequel une pression en dioxygène $p_{O_2} = 10^{-10}$ bar suffit à oxyder :

a) le nickel ;

b) le zinc ;

c) le magnésium.

On pourra, pour plus de précision, utiliser le *document* 11 du cours.



Corrosion du zinc

Les expressions numériques décrivant l'enthalpie libre d'oxydation du zinc en oxyde de zinc ont été établies à l'*application* 1. Dans tout l'exercice, l'activité a_{Zn} du zinc sera prise égale à 1.

1) Déterminer les pressions de corrosion du zinc à $T = 500$, 1 000 et 1 500 K.

2) Calculer la température limite de corrosion du zinc sous une pression de dioxygène $p_{O_2} = 1$ bar, et montrer que ce résultat est compatible avec la décomposition de la zincite ZnO, signalée à l'*application* 1.



Potentiel chimique et pression

Les *tables de données thermodynamiques* donnent les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation, entropie absolue) du bore, du magnésium et de leurs oxydes pour la température de 298 K.

espèce	$\Delta_f H^0_{298}$ (kJ.mol^{-1})	S^0_{298} (J.K^{-1} mol^{-1})	T_{fus} (K)	$\Delta_{fus}H^0$ (kJ.mol^{-1})	T_{vap} (K)	$\Delta_{vap}H^0$ (kJ.mol^{-1})
O_2(g)	0	205,0	55	–	90	–
B(s)	0	5,9	2 313	15,9	2 800	313,8
Mg(s)	0	32,7	923	9,2	1 393	131,8
B_2O_3(s)	– 1 273	54,0	723	22,1	2 520	230,1
MgO(s)	– 601,5	27,0	3 075	7,7	–	–

1) Établir, dans les conditions d'Ellingham, les équations donnant les enthalpies libres d'oxydation $\Delta_r G^0(T)$ de l'espèce réduite des couples B_2O_3/B et MgO/Mg ; tracer les graphes correspondants.

2) Le borure de magnésium Mg_3B_2 s'obtient par action directe des deux corps simples en phase vapeur, l'un provenant de la réduction de son oxyde par l'autre. Préciser les conditions d'obtention de ce borure en identifiant l'oxyde à réduire.



Préparation d'un oxyde de titane

Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^0$, entropie absolue S^0) du titane et de ses oxydes, déterminées à la température $T^0 = 1\,300$ K , sont indiquées ci-dessous.

composé	O_2(g)	Ti(s)	Ti_4O_5(s)	Ti_2O_3(s)	Ti_3O_5(s)	TiO_2(s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	0	0	– 2 072	– 1 521	– 2 459	– 889,5
S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	205,0	30,6	204,0	78,8	129,3	50,3

1) L'obtention de l'oxyde de titane (III) passe par une réaction à l'état solide entre le titane métallique et l'oxyde de titane TiO_2. Après mélange intime dans les proportions stœchiométriques, les réactifs sont placés à l'air dans un tube scellé à 300 K sous une pression réduite de $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Pa. La synthèse est ensuite réalisée à la température de 1 300 K. Montrer que la préparation de l'oxyde Ti_2O_3 est thermodynamiquement envisageable dans les conditions ainsi définies.

2) Le domaine de pressions partielles de dioxygène correspondant à l'existence de Ti_2O_3 est régi par les équations suivantes :

$$2\,Ti_4O_5(s) + O_2(g) = 4\,Ti_2O_3(s) \quad \textbf{(1)}$$

$$6\,Ti_2O_3(s) + O_2(g) = 4\,Ti_3O_5(s) \quad \textbf{(2)}$$

a) Envisager, dans les mêmes conditions que pour Ti_2O_3, la formation des oxydes Ti_3O_5 et Ti_4O_5. Conclure.

b) Démontrer, par comparaison des pressions en dioxygène, initiale $p_{O_{2in}}$ et à l'équilibre $p_{O_{2éq}}$, que l'oxyde Ti_3O_5 peut rester stable en présence de l'oxyde Ti_2O_3.



Diagramme d'Ellingham du fer

Les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G_i^0(T)$ décrivant l'obtention des divers oxydes de fer, à partir de fer et d'une mole de dioxygène, s'expriment à l'aide des relations suivantes :

wüstite FeO : $\Delta_r G_1^0 = -\,518\,700 + 125{,}1 \cdot T$ (J.mol^{-1})

magnétite Fe_3O_4 : $\Delta_r G_2^0 = -\,545\,100 + 156{,}4 \cdot T$ (J.mol^{-1})

hématite Fe_2O_3 : $\Delta_r G_3^0 = -\,540\,600 + 170{,}3 \cdot T$ (J.mol^{-1})

1) Établir les relations $\Delta_r G_4^0(T)$, $\Delta_r G_5^0(T)$ et $\Delta_r G_6^0(T)$ relatives respectivement à l'oxydation de FeO en Fe_3O_4 et Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 en Fe_2O_3.

2) Déterminer, à l'aide du tracé des courbes $\Delta_r G_i^0(T)$, les domaines de stabilité de chacun des oxydes de fer.



Chloration du fer

D'après les *tables de données thermodynamiques*, les enthalpies libres standard de formation des chlorures d'hydrogène et de fer (II) sont respectivement de – 103,2 et de – 195,6 kJ.mol^{-1} à la température $\theta = 800$ °C .

Un mélange gazeux de dihydrogène et de chlorure d'hydrogène de fraction molaire $x_{HCl} = 0{,}75$ passe, à la température $\theta = 800$ °C et sous une pression de 1 bar, dans un tube en fer. Le fer et le chlorure de fer (II) ont une pression de vapeur pratiquement nulle à cette température. Déterminer si la corrosion du fer est envisageable dans ces conditions. **SOS**

SOS : *Utiliser le relation* $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$.



*Conversion du monoxyde de carbone

Le concept de diagramme d'Ellingham est généralisable à tout couple rédox Ox_i/Red_i mettant en jeu des espèces associées l'une à l'autre par voie sèche par une quantité déterminée de dioxygène.

1) Dans le type de diagramme considéré ici, la formation de l'eau et des oxydes de carbone s'exprime par des relations affines $y = A + B \cdot T$ détaillées ci-dessous :

couple	CO/C	CO_2/C	CO_2/CO	H_2O/H_2
A	– 110 500	– 196 750	– 283 000	– 246 200
B	– 89,4	– 1,5	+ 86,4	+ 55,0

a) Indiquer la nature et les unités respectives de *A*, *B* et *C* pour un couple donné.
b) Écrire l'équilibre chimique correspondant à chacun des quatre couples indiqués, sachant que l'enthalpie molaire de formation de l'eau est de – 246,2 kJ.mol^{-1}.

2) Préciser dans quel domaine de température l'oxydation du carbone par la vapeur d'eau conduit à la formation de monoxyde, puis de dioxyde de carbone.

3) Déterminer la nature des produits obtenus lorsque de la vapeur d'eau est projetée sur du carbone à la température de 1 200 K. Indiquer l'évolution du système lors d'une trempe à température ambiante.

4) L'équilibre de conversion du monoxyde de carbone :

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2$$

joue un très grand rôle dans le choix des réducteurs industriels. Déterminer le domaine d'utilisation de chacun d'eux.



Chlorures de cuivre

L'oxydation du cuivre par le dichlore conduit à la formation des chlorures de cuivre (I) et de cuivre (II). Les grandeurs molaires standard correspondantes sont données ci-dessous.

composé	Cl_2(g)	Cu(s)	CuCl(s)	$CuCl_2$(s)
$\Delta_f H^0$(kJ.mol^{-1})	0	0	– 137,2	– 220,1
S^0(J.K^{-1}.mol^{-1})	223,0	33,1	86,2	108,1

1) Écrire, dans l'hypothèse d'Ellingham généralisée, les équations associant deux à deux Cu, CuCl et $CuCl_2$. Calculer la variance de chacun des systèmes. Conclure.

2) Établir, pour les trois réactions ci-dessus, l'expression $\mathcal{A}(T, p_{Cl_2})$ de leur affinité en fonction de la température et de la pression en dichlore.

3) Tracer les courbes $\mathcal{A}^0(T)$ correspondantes dans l'intervalle [25 °C ; 400 °C]. Préciser le sens physique des divers domaines et droites du plan. **SOS**

4) Calculer les pressions de dichlore satisfaisant aux équilibres rédox CuCl/Cu et $CuCl_2$/CuCl, à 25 et à 400°C. En déduire, dans chaque cas, le résultat de l'oxydation du cuivre par un courant gazeux de dichlore à la pression $p^0 = 1$ bar.

5) Du dichlore circule, à la température $\theta = 80$ °C, sous une pression constante de 3.10^{-2} bar dans une canalisation en cuivre. Indiquer si l'attaque du métal est possible et préciser, dans l'affirmative, le(s) produit(s) formé(s).

SOS : *Ne garder, dans chaque domaine, que les espèces stables.*



Des sulfures aux métaux

La blende ZnS, généralement accompagnée de sulfure de cadnium CdS, la chalcopyrite $CuFeS_2$ (que l'on assimilera ici à CuS, FeS), le cinabre HgS et la galène PbS constituent respectivement les principaux minerais de zinc, de cuivre, de mercure et de plomb. Ces sulfures sont souvent simultanément extraits d'une même gangue silico-argileuse. L'obtention des corps simples est ici envisagée de manière formelle en s'appuyant sur les diagrammes d'Ellingham présentés aux *documents* 11 et 27.

1) Montrer qu'un simple chauffage, en atmosphère non oxydante, suffit à réduire, partiellement ou totalement, deux de ces sulfures. Identifier le seul corps simple qui puisse ainsi être obtenu.

2) Le fer peut servir de réducteur sélectif à ces sulfures.
a) Déterminer le domaine de température à respecter pour chacun d'eux.
b) Préciser la nature des métaux qu'il est possible d'obtenir par cette méthode (les difficultés de séparation des phases obtenues ne sont pas prises en considération).

3) La méthode industrielle fait appel au grillage de ces sulfures à l'air vers 600 – 900 K.
a) Écrire les équations des réactions sous la forme générale :

$$a_1\, M_xS_y + b_1\, O_2 = c_1\, M_2O_n + d_1\, SO_2 \qquad \textbf{(1)}$$

Préciser l'état d'oxydation du fer dans ces conditions.
b) Le grillage décrit par l'équation (1) s'accompagne parfois d'une réaction secondaire :

$$a_2\, M_xS_y + b_2\, M_2O_n = c_2\, M + d_2\, SO_2 \qquad \textbf{(2)}$$

Montrer que cette réaction (2) est possible dans le cas du cuivre, mais pas dans celui du plomb.

composé	SO_2(g)	Cu(s)	Cu_2S(s)	Cu_2O(s)	Pb(ℓ)	PbS(s)	PbO(s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	– 297	0	– 80	– 163	5	– 120	– 217
S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	248	33	121	93	73	91	69

UTILISATION DES ACQUIS



Élaboration du zirconium

Le zirconium, matériau utilisé comme gaines de combustible nucléaire, s'obtient industriellement par le procédé Kroll, dont l'étape essentielle consiste en la réduction, à 800 °C sous argon, à la pression $p = 1$ bar, du tétrachlorure de zirconium :

$$ZrCl_4(g) + 2\,Mg(\ell) = 2\,MgCl_2(\ell) + Zr(s)$$

Les phases condensées sont non miscibles.

Leurs caractéristiques molaires (enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ et de changement d'état $\Delta_t H^0$), ainsi que les températures de changement d'état θ_t (sublimation pour $ZrCl_4$, fusion pour les autres) sont données ci-dessous.

composé	Zr(s)	$ZrCl_4$(s)	Mg(s)	$MgCl_2$(s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	0	– 981	0	– 641
$\Delta_t H^0$(kJ.mol^{-1})	20	106	9	43
θ_t(°C)	1 860	331	650	708

1) Montrer que la représentation $\Delta_r G^0 = f(T)$ est un segment de droite, pourvu que soient remplies certaines conditions.
Justifier les changements de pente et d'origine de la droite $\Delta_r G^0(T)$ à 331 °C.

2) Calculer $\Delta_r H^0$, puis $\Delta_r G^0$, à 800 °C, sachant que, entre 708 et 1 000 °C, $\Delta_r S^0 = -137$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

3) Exprimer l'affinité $\mathcal{A}(T)$ en fonction de la pression partielle de $ZrCl_4$.

4) Dans les conditions industrielles, la pression partielle en $ZrCl_4$ est maintenue égale à 0,1 bar.

a) Montrer que la réduction est alors naturelle.

b) Préciser si la réaction s'avère totale dans les conditions industrielles.



Réduction de la zincite

Au-delà de la température d'ébullition du zinc (T_{Zn}(vap) = 1 180 K sous p = 1 bar), les couples rédox H_2O/H_2 et ZnO/Zn sont décrits par les équations :

$$2\,H_2(g) + O_2(g) = 2\,H_2O(g)$$
$$\Delta G_1^0 = -492 + 0{,}111 \,.\, T \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \mathbf{(1)}$$
$$2\,Zn(g) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$$
$$\Delta G_2^0 = -940 + 0{,}415 \,.\, T \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \mathbf{(2)}$$

1) Calculer la pression partielle de zinc en équilibre avec la zincite lorsqu'un excès de celle-ci est chauffé à la température T = 1 200 K.

2) La réduction de la zincite par le dihydrogène est décrite par l'équation :

$$ZnO(s) + H_2(g) = Zn(g) + H_2O(g) \quad K_3^0 \quad \mathbf{(3)}$$

a) Calculer la température d'inversion de cet équilibre et préciser le domaine de température pour lequel la zincite est réductible.

b) Déterminer la température T' à laquelle il faut opérer pour que la constante K_3^0 soit égale à 15.

3) Un courant de dihydrogène est envoyé sur de la zincite dans un four maintenu en permanence à la température T' et sous la pression totale p = 1 bar. Déterminer les pressions partielles des diverses espèces gazeuses lorsque l'équilibre (3) est réalisé.

4) Une enceinte, de volume V = 10,0 L, est placée dans le four à la température T'. Elle contient 2 moles de dihydrogène et un excès de zincite.

a) Calculer la pression totale de l'enceinte lorsque l'équilibre (3) est réalisé.

b) Déterminer la masse minimale de zincite à introduire pour satisfaire l'équilibre.



*Équilibres de Boudouard et de Chaudron

Un récipient de volume V = 10 L contient initialement x moles de wüstite FeO et y moles de monoxyde de carbone CO. Il est porté à T = 950 K. Les quantités x et y sont telles que les équilibres de Chaudron et de Boudouard peuvent s'établir simultanément :

$$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g) \qquad K_1^0 = 1{,}13 \quad \mathbf{(1)}$$
$$2\,CO(g) = CO_2(g) + C(s) \qquad K_2^0 = 2{,}00 \quad \mathbf{(2)}$$

1) Calculer la quantité de CO et CO_2 en présence dans le récipient à l'équilibre.

2) Déterminer les conditions nécessaires sur x et y pour que les deux équilibres s'établissent simultanément. **SOS**

SOS : *Utiliser la conservation des éléments carbone, oxygène et fer.*



*Réduction de l'hématite

À la température θ = 800 °C, le monoxyde de carbone réduit les oxydes de fer selon les équations suivantes :

$$3\,Fe_2O_3(s) + CO(g) = CO_2(g) + 2\,Fe_3O_4(s) \qquad \text{réaction totale} \quad \mathbf{(1)}$$
$$Fe_3O_4(s) + CO(g) = CO_2(g) + 3\,FeO(s) \qquad K_2^0 = 4{,}00 \quad \mathbf{(2)}$$
$$FeO(s) + CO(g) = CO_2(g) + Fe\,(s) \qquad K_3^0 = 0{,}80 \quad \mathbf{(3)}$$

Trois moles d'hématite Fe_2O_3 sont enfermées dans un récipient porté à la température θ = 800 °C, dans lequel sont lentement introduites x moles de CO. Lorsque l'équilibre est atteint, la quantité de matière respective en monoxyde et dioxyde de carbone est n_1 et n_2. Tracer $y = \dfrac{n_1}{n_2} = f(x)$. **SOS**

SOS : • *Considérer successivement chacune des réactions.*

• *Utiliser* $\dfrac{n_1}{n_2} = \dfrac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$.



**Diagramme de Chaudron

Un des diagrammes de Chaudron caractérise l'évolution du domaine de stabilité des oxydes de fer en présence du couple H_2O/H_2.

Les valeurs du rapport $y = \dfrac{p(H_2)}{p(H_2O) + p(H_2)}$ correspondant aux équilibres observés à la température $T \approx 1\,000$ K , sont respectivement de 0 ; 0,333 et 0,667.

1) Calculer la quantité minimale n_{min} (en moles) de dihydrogène nécessaire pour la réduction complète, à cette température de 1 000 K, d'une mole d'hématite Fe_2O_3 dans un système ouvert.

2) La réduction intervient maintenant de manière isochore et isotherme (T = 1 000 K) dans un réacteur fermé, supposé parfaitement vide de gaz avant l'introduction de dihydrogène.

a) Calculer la quantité de dihydrogène requise pour la réduction complète d'une mole d'hématite.

b) Établir, pour le système ainsi défini, la loi de variation de y en fonction de la quantité n_{H_2} de dihydrogène introduite.

c) En déduire la quantité de dihydrogène requise pour $y = 0{,}167$; 0,5 ; 0,75 .



*Réduction du dioxyde de manganèse

Un certain nombre de réactions industrielles font appel au chlorure d'hydrogène. Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^0$, entropie absolue S^0) utiles par la suite sont les suivantes :

composé	O_2(g)	H_2O(g)	Cl_2(g)	HCl(g)	Mn(s)	MnO_2(s)	$MnCl_2$(s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	0	– 241,8	0	– 92,3	0	– 522,1	– 481,3
S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	205,0	188,7	223,0	186,8	32,0	53,1	118,2

1) Calculer, en fonction de la température, l'enthalpie libre standard de la réaction d'équation :

$$Mn(s) + Cl_2(g) = MnCl_2(s)$$

2) Un diagramme, où les abscisses représentent la température T et les ordonnées la quantité $y = RT.\ln(p_{Cl_2}/p^0)$ permet de définir trois zones :

$$y < \Delta_r G^0(T)\,,\quad y = \Delta_r G^0(T) \quad \text{et} \quad y > \Delta_r G^0(T)\,.$$

Définir, pour chacune de ces zones, la nature des systèmes chlore-manganèse pouvant exister.

3) Le dichlore peut s'obtenir par réduction d'un oxyde de transition par le chlorure d'hydrogène. Dans le cas de l'oxyde de manganèse (IV) MnO_2 , les deux réactions suivantes entrent en compétition :

$$MnO_2(s) + 2\,HCl(g) = MnCl_2(s) + H_2O(g) + 1/2\,O_2(g) \quad \textbf{(1)}$$

$$MnO_2(s) + 4\,HCl(g) = MnCl_2(s) + 2\,H_2O(g) + Cl_2(g) \quad \textbf{(2)}$$

a) Déterminer les enthalpies libres de réaction standard $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ des deux réactions et les représenter graphiquement pour $400 < T < 1\,000$ K .

b) Préciser la variance de ces équilibres.

c) Discuter qualitativement, suivant la température, la possibilité d'obtenir du dichlore en enfermant dans un réacteur MnO_2 et le chlorure d'hydrogène.



**Purification de l'oxyde de titane (III)

L'oxyde commercial Ti_2O_3 contenant toujours comme impureté l'oxyde Ti_3O_5 (*cf. exercice* 7), sa purification passe par la réduction spécifique de celui-ci par le réducteur d'un couple M_xO_y/M intermédiaire, à une température donnée, entre les couples :

$$Ti_3O_5/Ti_2O_3 \quad \text{et} \quad Ti_2O_3/Ti_4O_5.$$

À la température de 1 300 K, le couple MnO/Mn semble satisfaire à cette condition. Le problème consiste à définir le protocole opératoire ; sa résolution fait appel aux résultats établis à l'*exercice* 7, les données numériques ci-dessous complétant celles données à cette occasion.

composé	Al(ℓ)	Si(s)	Mn(s)	Mn(g)	Al_2O_3(s)	SiO_2(s)	MnO(s)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	11	0	0	280,7	– 1 676	– 910,7	– 385,2
S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	39,5	18,8	32,0	173,6	50,9	41,5	59,7

1) Le protocole retenu dans un premier temps consiste à porter à la température de 1 300 K, l'oxyde commercial Ti_2O_3, en présence de manganèse (T_{fus}(Mn) = 1 517 K), dans un tube de silice scellé à 300 K sous une pression réduite d'air de $1{,}5\,.\,10^{-4}$ Pa.

a) Montrer que, sans préjuger des possibilités de séparation des produits formés, la réduction de l'oxyde Ti_3O_5 en Ti_2O_3 est thermodynamiquement réalisable dans de telles conditions opératoires.

b) Prédire les conséquences de la mise en contact du manganèse avec la paroi du tube de silice.

2) Un second protocole envisage cette fois la réduction par le manganèse gazeux, en équilibre à une température donnée, avec le solide correspondant.

Pour ce faire, le manganèse et l'oxyde commercial Ti_2O_3 sont tous deux placés dans des nacelles d'alumine avant d'être introduits dans le tube, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs.

a) Déterminer, en égalant les potentiels chimiques de Mn(s) et de Mn(g), la pression p_{Mn} de manganèse gazeux à 1 300 K.

b) Démontrer que, dans ces conditions, la réduction de l'oxyde Ti_3O_5 est toujours réalisable, sans que ni la silice, ni l'alumine ne soient attaquées.

Diagrammes potentiel-pH



Introduction

En première année, ont été présentés les différents types d'échanges pouvant se dérouler en solution aqueuse. L'utilisation des diagrammes de prédominance, où les pourcentages des différentes espèces sont représentés en fonction d'une variable de contrainte telle que le pH *ou le* pL*, permet de clarifier la description de systèmes où coexistent, en général, de nombreuses réactions.*

Mais les différents types d'échanges ne sont pas indépendants, et il est très instructif de visualiser les interactions entre deux phénomènes grâce à des diagrammes où deux variables de contrainte sont utilisées.

*Les diagrammes potentiel-*pH *présentent les interactions entre les deux réactions d'échange les plus importantes : les échanges d'électrons, contrôlés par le potentiel E, et les échanges de protons, commandés par le* pH. *Ils permettent d'effectuer de nombreuses prévisions : dismutation d'espèces, stabilité de solutions aqueuses… Ils constituent un outil pouvant être adapté à la description d'autres interactions. Ainsi, les diagrammes E-*pL *traduisent les interactions entre réactions rédox et échanges de l'espèce L, qui peut participer à des réactions de précipitation ou de complexation.*

OBJECTIFS

- Connaître la relation entre la force électromotrice d'une pile et l'affinité chimique de la réaction associée.
- Savoir construire et lire un diagramme potentiel-pH.
- Savoir utiliser de tels diagrammes pour interpréter certaines réactions mises en œuvre en hydrométallurgie.

PRÉREQUIS

- Équilibres chimiques en solution aqueuse ; domaines de prédominance ; domaines d'existence (*cf.* 1*re année*).
- Relation de Nernst ; influence des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sur le potentiel rédox d'un couple (*cf.* 1*re année*).
- Notions sur les générateurs électrochimiques (*cf. Term. S*).

Cellules électrochimiques

1.1. Couples rédox

On appelle **oxydant** toute espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

On appelle **réducteur** toute espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

La capture d'électrons transforme un oxydant en son réducteur **conjugué** selon la demi-équation électronique :

$$\text{Ox} + n\,\text{e}^- \;=\; \text{Red}$$

Un oxydant et son réducteur conjugué forme un **couple rédox** (*doc.* 1).

Cl_2 / Cl^-	$Cl_2\,(g) + 2\,e^- = 2\,Cl^-\,(aq)$
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-}\,(aq) + 14\,H^+\,(aq) + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+}\,(aq) + 7\,H_2O$
O_2 / H_2O	$O_2\,(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$
$H^+ / H_2\,(g)$	$2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2\,(g)$
$Pb^{2+} / Pb\,(s)$	$Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Pb\,(s)$
$Ni^{2+} / Ni\,(s)$	$Ni^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Ni\,(s)$

Doc. 1. *Demi-équation électronique de quelques couples rédox.*

1.2. Électrodes et demi-piles

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué par les deux membres d'un couple rédox Ox / Red et un électrolyte en contact avec un conducteur appelé **électrode** (*doc.* 2). Le conducteur, qui assure l'apport ou l'évacuation des électrons vers le circuit extérieur, peut être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré ; les deux espèces constituant le couple rédox peuvent être des solides, des gaz ou des espèces dissoutes dans l'électrolyte.

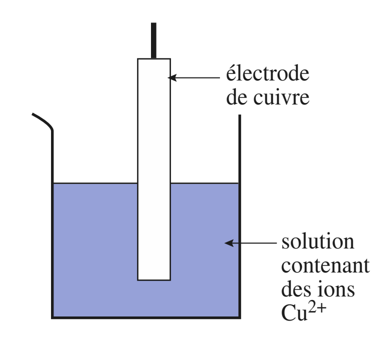
Exemples :

• Lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (couple Ag^+ / Ag).

• Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} (couple Fe^{3+} / Fe^{2+}).

• Lame de platine platiné, c'est-à-dire recouvert de platine pulvérulent, plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle barbote du dihydrogène (couple $H_3O^+ / H_2\,(g)$).

Remarque : certaines demi-piles sont improprement appelées ***électrodes*** *; c'est le cas de l'électrode à hydrogène et de l'électrode au calomel.*



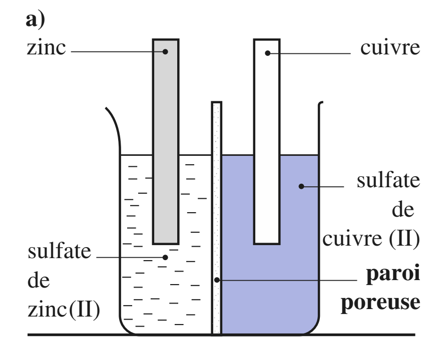
Doc. 2. *Demi-pile au cuivre.*

1.3. Cellules électrochimiques

1.3.1. Représentation

Une **cellule électrochimique** (ou **cellule galvanique**) est un système constitué par deux électrodes plongeant dans une même solution conductrice ou dans deux solutions en contact électrique grâce à une jonction électrolytique (*doc*. 3). La jonction électrolytique peut être une paroi poreuse ou un électrolyte fixé dans un *gel*.

Une cellule est schématisée en écrivant la suite des conducteurs rencontrés en allant de l'électrode écrite à gauche à l'électrode écrite à droite. Une barre verticale représente une jonction entre deux phases différentes ; une double barre verticale en tirets représente une jonction électrolytique ne présentant pas de tension de jonction.

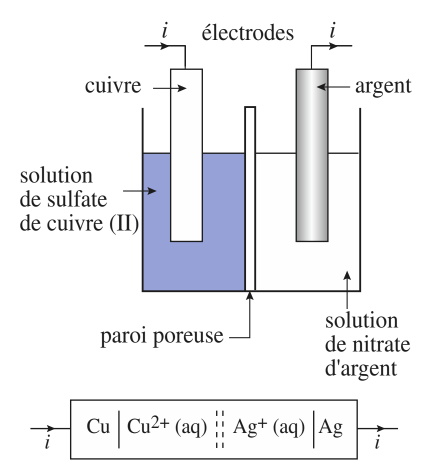


Doc. 3. *Exemple de cellule électrochimique. Les deux demi-piles sont séparées par une paroi poreuse qui permet le contact électrique et la migration des ions mais rend la diffusion infiniment lente.*

1.3.2. Tension aux bornes de la cellule

Par convention, le courant rentre dans la cellule par l'électrode de gauche et en sort par l'électrode de droite (*doc*. 4) ; le passage du courant dans le circuit est assuré par le déplacement des ions dans la solution et par celui des électrons dans les électrodes et les fils extérieurs. Aux interfaces électrode/solution, il se produit des changements de porteurs de charge.

À l'extérieur de la cellule, les électrons vont donc de l'électrode de gauche vers l'électrode de droite. Quelle que soit la nature (générateur ou récepteur) de la cellule, **l'électrode d'entrée, siège d'une oxydation, est donc une anode, celle de sortie, siège d'une réduction, est une cathode**.
La tension u aux bornes de la cellule est donc (en convention récepteur) : $u = V_A - V_C$.



Doc. 4. *Convention de représentation d'une cellule galvanique.*

1.3.3. Tension et affinité chimique

■ Soit deux couples rédox (1) et (2), respectivement présents à la cathode et à l'anode de la cellule considérée. Leurs demi-équations électroniques sont :

$$Ox_1 + n_1\,e^- = Red_1 \quad (1) \qquad\qquad Ox_2 + n_2\,e^- = Red_2 \quad (2)$$

Lorsque le courant d'intensité $i > 0$, traverse la cellule, on observe la réduction de Ox_1 à la cathode et l'oxydation de Red_2 à la l'anode. Le bilan de la réaction rédox résulte d'une combinaison des demi-réactions (1) et (2) telle que le nombre d'électrons perdus par Red_2 soit exactement le même que celui des électrons gagnés par Ox_1 :

$$\alpha\ Ox_1 + \beta\ Red_2 = \gamma\ Red_1 + \delta\ Ox_2$$

On note n la quantité d'électrons mise en jeu par cette équation.

Pendant dt, l'avancement de la réaction varie de dξ et une charge dq traverse la cellule de l'anode vers la cathode. La charge électrique dq et la variation élémentaire d'avancement dξ sont donc reliés par(*) :

$$\mathbf{d}q = n\,.\,F\,.\,\mathbf{d}\xi$$

(*) F est le symbole du faraday :

$$F = \mathcal{N}_A\,.\,e = 96\,485\ \text{C}\,.\,\text{mol}^{-1}$$

F correspond à une mole de charges élémentaires.

■ Étudions l'évolution du système à température constante et sous pression constante en utilisant le rappel ci-dessous :

Soit un système thermodynamique fermé, effectuant une évolution monobare ($p_{ext} = C^{te}$) et monotherme ($T_{ext} = C^{te}$) entre deux états d'équilibre thermique et mécanique.

$$\textbf{État 1} \begin{cases} p_1 = p_{ext}\ ;\ T_1 = T_{ext} \\ V_1 \\ U_1\ ;\ S_1\ ;\ G_1 \end{cases} \xrightarrow{\textbf{évolution}} \textbf{État 2} \begin{cases} p_2 = p_{ext}\ ;\ T_2 = T_{ext} \\ V_2 \\ U_2\ ;\ S_2\ ;\ G_2 \end{cases}$$

Soit $W_{1\to2}$ et $Q_{1\to2}$, le travail total et la quantité de chaleur totale échangés par le système avec le milieu extérieur au cours de cette évolution. $W_{1\to2}$ se décompose en *travail volumique* (ou *des forces de pression*) et $W^*_{1\to2}$, *travail non volumique* ; pour une transformation monobare, le *travail volumique* s'exprime par :

$$-\,p_{ext}\,.\,(V_2 - V_1)$$

Appliquons les deux Principes de la Thermodynamique au système fermé considéré :

Premier Principe : $U_2 - U_1 = W_{1\to2} + Q_{1\to2}$ (α)

Second Principe : $S_2 - S_1 \geqslant Q_{1\to2}\,/\,T_{ext}$ (β)

De (β), on tire : $T_{ext}\,.\,(S_2 - S_1) \geqslant Q_{1\to2}$

Avec (α) : $T_{ext}\,.\,(S_2 - S_1) \geqslant U_2 - U_1 - W_{1\to2}$

qui s'écrit encore : $W^*_{1\to2} \geqslant U_2 - U_1 + p_{ext}\,.\,(V_2 - V_1) - T_{ext}\,.\,(S_2 - S_1)$

En utilisant le fait que (1) et (2) sont des états d'équilibre thermique et mécanique :

$$W^*_{1\to2} \geqslant U_2 - U_1 + (p_2\,.\,V_2 - p_1\,.\,V_1) - (T_2\,.\,S_2 - T_1\,.\,S_1)$$

d'où :

$$W^*_{1\to2} \geqslant (U_2 + p_2\,.\,V_2 - T_2\,.\,S_2) - (U_1 + p_1\,.\,V_1 - T_1\,.\,S_1)$$

Soit : $W^*_{1\to2} \geqslant G_2 - G_1$

Au cours de l'évolution monobare et monotherme d'un système entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, le travail non volumique échangé avec l'extérieur est supérieur, ou égal si la transformation est réversible, à la variation d'enthalpie libre soit, pour une transformation élémentaire :

$$\delta W^* \geqslant dG_{T,p} \quad (7.1)$$

Effectuons un bilan des échanges d'énergie électrocinétique de ce système avec le milieu extérieur pendant une durée dt (*doc.* 5) :

$$\delta W^* = u\,.\,dq = (V_A - V_C)\,.\,n\,.\,F\,.\,d\xi$$

D'autre part, la variation élémentaire de l'enthalpie libre du système $dG_{T,p}$ n'est due qu'à l'avancement de la réaction puisque T et p sont fixées :

$$dG_{T,p} = \Delta_r G\,.\,d\xi = -\mathcal{A}\,.\,d\xi$$

$\mathcal{A}$ désigne l'affinité du système pour la réaction d'équation :

$$\alpha\, Ox_1 + \beta\, Red_2 = \gamma\, Red_1 + \delta\, Ox_2$$

La relation **(7.1)** se met sous la forme : $(V_A - V_C)\,.\,n\,.\,F\,.\,d\xi \geqslant -\mathcal{A}\,.\,d\xi$

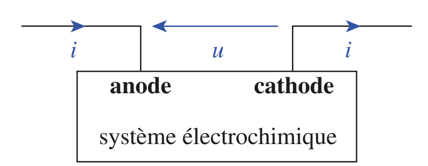
soit :

$$\mathcal{A} \geqslant n\,.\,F\,.\,(V_C - V_A) \quad (7.2)$$

■ Réalisons un montage potentiométrique (*doc.* 6) permettant de faire fonctionner le système en générateur ou en récepteur, dans les conditions proches de la réversibilité thermodynamique ; alors :

$$\mathcal{A} = n\,.\,F\,.\,(V_C - V_A)_{i=0} \quad (7.3)$$

Les relations **(7.2)** et **(7.3)** sont vérifiées, quelle que soit la nature (générateur ou récepteur) de la cellule.



Doc. 5. *Échanges d'énergie électrocinétique : en convention récepteur, le travail électrocinétique* $\delta W^* = u\,.\,i\,.\,dt$

$$\delta W^* = u\,.\,i\,.\,dt = u\,.\,dq = (V_A - V_C)\,.\,dq$$

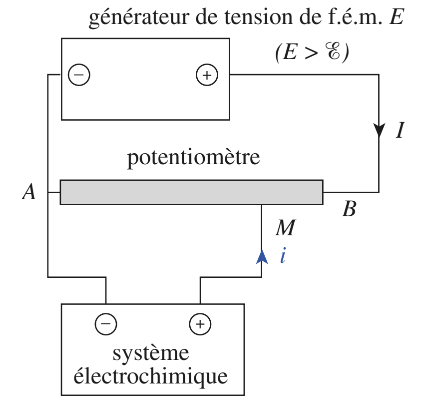
1.3.4. Potentiel rédox et affinité chimique

Dans la cellule considérée, on observe l'oxydation de Red_2 à l'anode et la réduction de Ox_1 à la cathode. Or, en l'absence de courant, la différence des potentiels électriques entre les deux électrodes est égale à la différence des potentiels d'oxydo-réduction présents aux pôles de cette cellule ; la relation **(7.3)** devient donc :

$$\mathcal{A} = n\,.\,F\,.\,(E_1 - E_2)$$

Lors de la réaction d'équation : $n_2\, Ox_1 + n_1\, Red_2 = n_2\, Red_1 + n_1\, Ox_2$, mettant en jeu n électrons, l'affinité chimique $\mathcal{A}$ est reliée à la différence des potentiels rédox $(E_1 - E_2)$ par la relation :

$$\mathcal{A} = n\,.\,F\,.\,(E_1 - E_2) \quad (7.4)$$



Doc. 6. *Montage potentiométrique et réversibilité.*

Soit M_0 la position du potentiomètre annulant le courant dans le système étudié. En déplaçant légèrement M de la gauche de M_0 à sa droite, le système électrochimique passe du rôle de générateur à celui de récepteur : au voisinage de M_0, le fonctionnement du système est pratiquement réversible.

1.3.5. F.é.m. et affinité chimique

Examinons le cas d'un générateur. Lorsqu'un générateur fonctionne, le courant sort par son pôle positif : la cathode correspond donc au pôle positif du générateur et l'anode à son pôle négatif. Par définition, la f.é.m. $\mathcal{E}$ d'un générateur est égale à la d.d.p. à vide entre son pôle positif et son pôle négatif :

$$E = (V_+ - V_-)_{i=0} = (V_C - V_A)_{i=0}$$

Ainsi définie, la f.é.m. est une grandeur positive.

La relation **(7.3)** permet d'écrire : $E = (V_+ - V_-)_{i=0} = \dfrac{\mathcal{A}}{n\,.\,F}$

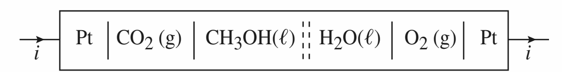
Lorsque le système fonctionne en générateur, la réaction qui se déroule a une affinité positive : c'est la réaction spontanée(*) entre les couples rédox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2.

(*) « Spontané » ne fait pas référence à la vitesse de la réaction mais au fait que la réaction peut se dérouler sans apport de travail non volumique.

Application 1

Étude d'une cellule électrochimique

On considère la cellule électrochimique représentée ci-dessous :



1) a) *Écrire les équations des demi-réactions électroniques se déroulant aux électrodes lorsque cette cellule est traversée par un courant d'intensité* $i > 0$.

b) *En déduire l'équation de la réaction globale.*

2) *En utilisant les données thermodynamiques, déterminer l'affinité standard de cette réaction. En déduire le caractère, générateur ou récepteur, de cette cellule.*

3) a) *Préciser les pôles de cette cellule et déterminer la f.é.m. standard de la pile correspondante.*

b) *En déduire le potentiel standard d'oxydoréduction du couple* CO_2 (g) / CH_3OH (ℓ).

Données à 298 K :

$E^0(O_2\text{ (g)} / H_2O\text{ (ℓ)}) = 1{,}23$ V.

Espèces	CO_2 (g)	CH_3OH (ℓ)	H_2O (ℓ)	O_2 (g)
$\Delta_f G^0$ (kJ . mol^{-1})	– 394,4	– 166,4	– 237,2	0

1) a) Les électrons circulent en sens inverse du courant conventionnel ; donc :

• l'électrode par laquelle entre le courant est une anode, siège d'une oxydation selon :

$$CH_3OH\ (ℓ) + H_2O\ (ℓ) \longrightarrow CO_2\ (g) + 6\ H^+ + 6\ e^-$$

• l'électrode par laquelle sort le courant est une cathode, siège d'une réduction selon :

$$O_2\ (g) + 4\ H^+ + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O\ (ℓ)$$

b) Le bilan de ces deux réactions peut être traduit par l'équation :

$$CH_3OH\ (ℓ) + 3/2\ O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (ℓ)$$

2) $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T) = -\sum_i \nu_i \, . \, \Delta_f G_i^0\ (T)$

$$\mathcal{A}^0(298\text{ K}) = \Delta_f G^0(CH_3OH, ℓ) + 3/2\ \Delta_f G^0(O_2, g) - \Delta_f G^0(CO_2, g) - 2\Delta_f G^0(H_2O, ℓ)$$

$$\mathbf{\mathcal{A}^0(298\ K) = +\ 702{,}4\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

La transformation effectuée est spontanée : la cellule constitue un générateur électrique.

3) a) Lorsqu'un générateur fonctionne, le courant sort par son pôle positif. La cathode, siège de la réduction du dioxygène, correspond donc au pôle positif du générateur ; l'anode, siège de l'oxydation du méthanol, correspond à son pôle négatif.

D'après l'équation **(7.3)** écrite pour les grandeurs standard :

$$\mathcal{E}^0 = \frac{\mathcal{A}^0}{n\,.\,F}$$

L'équation écrite met en jeu 6 électrons ; la f.é.m. standard de la pile est donc :

$$\mathcal{E}^0 = \frac{702{,}4\,.\,10^3}{6 \times 96{,}5\,.\,10^3} = \mathbf{1{,}21\ V}$$

b) On a aussi :

$$\mathcal{E}^0 = E_1^0 - E_2^0 = E^0(O_2 / H_2O) - E^0(CO_2 / CH_3OH)$$

On en déduit : $\mathbf{E^0(CO_2 / CH_3OH) = 0{,}02\ V}$

Nous avons vu en première année que la f.é.m. d'un générateur est égale à la différence des potentiels d'oxydoréduction présents aux pôles positif et négatif de ce générateur : $E = (V_+ - V_-)_{i=0} = (E_1 - E_2)$

On a donc : $\mathcal{A} = n\,.\,F\,.\,E = n\,.\,F\,.\,(E_1 - E_2)$ **(7.4)**

Pour une réaction d'équation : n_2 Ox$_1$ + n_1 Red$_2$ = n_2 Red$_1$ + n_1 Ox$_2$, l'affinité chimique $\mathcal{A}$ et la différence $(E_1 - E_2)$ sont toujours de même signe.

1.4. Enthalpie libre de réduction électronique

1.4.1. Relation avec le potentiel rédox

■ Soit deux couples rédox (1) et (2), dont les demi-équations électroniques sont :

$$Ox_1 + n_1\ e^- = Red_1 \quad (1)$$
$$Ox_2 + n_2\ e^- = Red_2 \quad (2)$$

On associe, à chaque processus électrochimique, une *enthalpie libre électrochimique* de réduction, notée $\Delta_r\widetilde{G}$; le symbole ~ indique que le processus considéré est un processus électrochimique, c'est-à-dire faisant intervenir des électrons.

Chaque $\Delta_r\widetilde{G}$ peut être relié aux potentiels (électro)chimiques correspondants $\widetilde{\mu}_i$.
Ainsi : $$\Delta_r\widetilde{G}_i = \widetilde{\mu}_i(\text{Red}_i) - \widetilde{\mu}_i(\text{Ox}_i) - n_i \cdot \widetilde{\mu}_i(e^-)$$

Il n'est pas nécessaire de préciser le potentiel électrochimique des électrons puisque ceux-ci n'apparaissent plus dans les bilans.

■ Sans préjuger du sens d'évolution du système, on peut écrire le bilan de la réaction rédox résultant de la mise en présence de ces deux couples en formant la combinaison : $$(r) = n_2 \cdot (1) - n_1 \cdot (2)$$

$$n_2\,\text{Ox}_1 + n_1\,\text{Red}_2 = n_2\,\text{Red}_1 + n_1\,\text{Ox}_2$$

L'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction se calcule, à partir des *enthalpies libres électrochimiques*, par la même combinaison : $\Delta_r G = n_2 \cdot \Delta_r\widetilde{G}_1 - n_1 \cdot \Delta_r\widetilde{G}_2$

■ La réaction (r) met en jeu $n = n_1 \cdot n_2$ électrons. En utilisant la relation $\mathcal{A} = -\Delta_r G$, **(7.4)** conduit à : $$\Delta_r G = -n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot (E_1 - E_2)$$

Par identification des deux termes du second membre, on obtient les relations :

$$\Delta_r\widetilde{G}_1 = -n_1 \cdot F \cdot E_1 \qquad \Delta_r\widetilde{G}_2 = -n_2 \cdot F \cdot E_2$$

On établit ainsi le résultat suivant :

Soit un couple rédox Ox_1/Red_1, mettant en jeu n_1 électrons au cours de la demi-réaction électronique de réduction selon :

$$\mathbf{Ox_1 + n_1\,e^- = Red_1}$$

L'enthalpie libre de sa demi-réaction électronique de réduction, $\Delta_r\widetilde{G}_1$, est reliée à son potentiel rédox par :

$$\Delta_r\widetilde{G}_1 = -n_1 \cdot F \cdot E_1$$

ou encore, pour les grandeurs standard correspondantes :

$$\Delta_r\widetilde{G}_1^0 = -n_1 \cdot F \cdot E_1^0 \qquad \textbf{(7.5)}$$

1.4.2. Applications au calcul du potentiel standard

1.4.2.1. Calcul de E^0 à partir des potentiels standard d'autres couples

Connaissant les potentiels standard des couples **(1)** $MnO_4^-/MnO_2(s)$ et **(2)** MnO_4^-/Mn^{2+}, calculons celui du couple **(3)** $MnO_2(s)/Mn^{2+}$.

Écrivons les demi-équations électroniques des différents couples :

(1) $MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = MnO_2 + 2\,H_2O$ $\quad E_1^0 = +1{,}69$ V

(2) $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$ $\quad E_2^0 = +1{,}51$ V

(3) $MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- = Mn^{2+} + 2\,H_2O$ $\quad E_3^0$

D'après les équations, on peut considérer que : (2) = (1) + (3) .

Les enthalpies libres standard associées aux demi-réactions électroniques satisfont à la relation :

$$\Delta_r\widetilde{G}_2^0 = \Delta_r\widetilde{G}_1^0 + \Delta_r\widetilde{G}_3^0$$

En utilisant la relation **(7.4)**, on obtient, après simplification par $-F$:

$$5 \cdot E_2^0 = 3 \cdot E_1^0 + 2 \cdot E_3^0$$

soit : $$E_3^0 = \frac{5\,E_2^0 - 3\,E_1^0}{2} = \mathbf{1{,}24\ V}$$

Ce type de calcul intervient fréquemment lors de l'établissement d'un diagramme E-pH.

1.4.2.2. Calcul de E^0 à partir d'autres constantes d'équilibre

Connaissant le potentiel standard du couple Ag^+/Ag et le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent AgCl, calculons le potentiel standard du couple AgCl / Ag.

La demi-équation électronique du couple AgCl / Ag est :

(3) $AgCl + e^- \;=\; Ag + Cl^-$

Elle peut être considérée comme la combinaison des deux processus :

(1) $AgCl \;=\; Ag^+ + Cl^-$ et **(2)** $Ag^+ + e^- \;=\; Ag$

On en tire : **(3) = (1) + (2)**

Les enthalpies libres(*) standard sont reliées par :

$$\Delta_r\tilde{G}_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r\tilde{G}_2^0$$

soit : $-n_3 \, . \, F \, . \, E_3^0 = (-R \, . \, T \, . \ln K_s) + (-n_2 \, . \, F \, . \, E_2^0)$

d'où : $$E_3^0 = \frac{n_2 \, . \, E_2^0}{n_3} + \frac{2{,}3\, R \, . \, T \, . \log K_s}{n_3 \, . \, F}$$

soit, à 298 K : $\boldsymbol{E^0(AgCl/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) - 0{,}059 \, . \, pK_s(AgCl)}$

(*) L'utilisation des $\Delta_r G_i^0$ et des $\Delta_r\tilde{G}_i^0$ permet aussi de calculer des constantes d'équilibres à partir de combinaisons d'équations (*cf. exercices* 5, 7, 8 et 10).

Remarque :

Cette méthode peut avantageusement être remplacée par celle qui utilise la continuité du potentiel.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 6 et 7.***

2 Généralités sur les diagrammes

2.1. Formule de Nernst

Considérons un couple rédox correspondant à la demi-réaction électronique :

$$\alpha \,Ox + n\, e^- + m\, H^+(aq) \;=\; \beta\, Red + q\, H_2O$$

Le potentiel d'oxydoréduction de ce couple dépend de sa nature, mais aussi des conditions de température, de pression et de concentrations. La formule de Nernst précise cette dépendance :

$$E = E^0 + \frac{R \, . \, T}{n \, . \, F} \, . \ln \frac{(a_{Ox})^{\alpha} \, . \, (a_{H^+(aq)})^m}{(a_{Red})^{\beta} \, . \, (a_{H_2O})^q}$$

Rappelons la signification des différents termes de cette formule :
- E^0 désigne le potentiel standard du couple à la température T ;
- R est la constante du gaz parfait : $R = 8{,}314\ J \, . \, K^{-1} \, . \, mol^{-1}$;
- F désigne la constante de Faraday : $F = \mathcal{N}_A \, . \, e = 96\,485\ C \, . \, mol^{-1}$;
- a_{Ox} désigne l'activité du constituant Ox ; a_{Red} désigne celle du constituant Red ; $a_{H^+(aq)}$ représente l'activité du proton solvaté (ici, par l'eau) ; a_{H_2O} représente l'activité de l'eau (ici égale à l'unité, puisque l'eau constitue le solvant).

Le *document* 7 rappelle les conventions de définition de l'activité d'un constituant selon sa nature ou son état physique.

état physique du constituant *B*	activité du constituant *a(B)*	remarque
soluté à la concentration $C(B)$	$\frac{C(B)}{C^0}$; $C^0 = 1\ mol.L^{-1}$	en solution diluée
gaz sous la pression partielle p_B	$\frac{p_B}{p^0}$; $p^0 = 1$ bar	gaz supposé parfait
solvant	1	
corps pur condensé	1	alliages exclus

Doc. 7. *Expression de l'activité d'un constituant.*

L'utilisation des logarithmes décimaux permettant des calculs faciles (*cf.* l'utilisation du bel et du décibel en électricité ou la définition du pH), on utilise la relation : $\ln x = \ln 10 \cdot \log_{10} x$ pour mettre la formule de Nernst sous la forme :

$$E = E^0 + \frac{\ln 10 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log_{10} \frac{(a_{Ox})^{\alpha} \cdot (a_{H^+(aq)})^m}{(a_{Red})^{\beta}}$$

La quantité $\frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F} \approx \frac{2{,}303\, R \cdot T}{F}$ est souvent notée $\alpha(T)$; elle est homogène à un potentiel et se mesure donc en volt.

Par définition, le pH d'une solution aqueuse s'écrit :

$$\text{pH} = -\log a_{H^+(aq)}$$

Pour le couple rédox correspondant à la demi-réaction électronique :

$$\alpha\,\text{Ox} + n\,e^- + m\,\text{H}^+(\text{aq}) \;=\; \beta\,\text{Red} + q\,\text{H}_2\text{O}$$

la formule de Nernst peut s'exprimer par :

$$E = E^0 - \frac{m}{n} \cdot \alpha(T) \cdot \text{pH} + \frac{\alpha(T)}{n} \cdot \log_{10} \frac{(a_{Ox})^{\alpha}}{(a_{Red})^{\beta}} \quad \text{avec } \alpha(T) = \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F} \qquad (7.6)$$

Si n est nécessairement positif, m peut être positif, négatif ou nul selon que H^+(aq) est du côté de Ox ($m > 0$), du côté de Red ($m < 0$) ou n'intervient pas ($m = 0$). La pente de la droite $E = f(\text{pH})$ est alors négative ($m > 0$), positive ($m < 0$) ou nulle ($m = 0$)(*).

(*) Dans certains problèmes, seule la pente des segments $E = f(\text{pH})$ est demandée ; il est alors recommandé d'utiliser la relation **(7.6)** en la justifiant.

En général, les phénomènes sont étudiés à 25 °C, soit 298,15 K ; le facteur $\alpha(T)$ est alors :

$$\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 10 = \frac{8{,}314 \times 298{,}15}{96\,485} \cdot \ln 10 = 0{,}059\,16 \text{ V}$$

Nous utiliserons, souvent, la valeur approchée 0,059 V ou même, si un chiffre significatif suffit, 0,06 V.

2.2. Prédominance ou existence ?

■ La notion de **domaine de prédominance** a été utilisée en première année ; elle concerne plus particulièrement les espèces dissoutes : l'espèce A est prédominante sur l'espèce B si $[A] > [B]$. Si A et B sont des espèces dissoutes participant à un couple (acido-basique, rédox ou de complexation), l'espèce majoritaire et l'espèce minoritaire coexistent toujours dans la solution.

Exemple :

$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \;=\; [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

En solution, les ions complexes tétraaminecuivre (II) coexistent toujours avec les ions cuivre (II) et les molécules d'ammoniac.

■ Lorsqu'une des espèces constitue une phase condensée pure (liquide ou solide), sa concentration n'a plus de sens. De plus, sa présence est conditionnelle : l'espèce correspondante est présente ou absente. Il n'y a donc pas toujours coexistence des deux espèces. On doit alors définir un **domaine d'existence** de l'espèce condensée.

Exemple(**) : $Ba^{2+} + 2\,IO_3^- \;=\; Ba(IO_3)_2\,(s)$

Si le précipité d'iodate de baryum est présent, les ions Ba^{2+} et IO_3^- coexistent avec lui. En revanche, ces ions peuvent être présents en solution sans que le précipité ne se forme.

(**) Pour cette réaction, le quotient réactionnel est :

$$Q = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2}{(c^0)^3}$$

Soit K_s le produit de solubilité de l'iodate de baryum.

• Si le précipité de $Ba(IO_3)_2$ est présent, le système est à l'équilibre chimique :

$$Q = K_s$$

• Si la solution n'est pas saturée, il y a rupture d'équilibre :

$$Q \leqslant K_s$$

2.3. Diagramme potentiel-pH

Un diagramme potentiel-pH prend en compte, à une température donnée, diverses espèces ayant toutes en commun un même élément ; ces espèces peuvent être dissoutes, gazeuses ou solides. Elles correspondent aux différents états d'oxydation de l'élément considéré et peuvent donc être reliées par des réactions d'oxydoréduction. On considère également, si nécessaire, les réactions acido-basiques, de précipitation ou de complexation qui les associent.

Un *diagramme potentiel*-pH permet de préciser, dans le plan (pH, *E*), les domaines de prédominance des différentes formes dissoutes et les domaines d'existence d'éventuelles phases condensées correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré.

D'après la formule de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{m}{n} \cdot \alpha(T) \cdot \text{pH} + \frac{\alpha(T)}{n} \cdot \log_{10}\frac{(a_{\text{Ox}})^{\alpha}}{(a_{\text{Red}})^{\beta}} \quad \text{avec } \alpha(T) = \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F}$$

la connaissance du pH et du potentiel d'un couple fixe le quotient des activités et non les activités elles-mêmes. Il est donc nécessaire d'établir certaines conventions pour tracer ces diagrammes.

Mettons-les en évidence en établissant le diagramme potentiel-pH du fer, c'est-à-dire en déterminant les équations des frontières des domaines de prédominance ou d'existence des espèces contenant l'élément fer.

D'autre part, les espèces considérées se trouvant toujours soit en solution aqueuse soit au contact de cette solution, il est intéressant d'examiner les éventuelles réactions de ces espèces avec l'eau. Nous allons donc commencer par établir le diagramme E – pH de l'eau.

Dans ce qui suit, nous utiliserons les notations conventionnelles suivantes :

$$h = [H_3O^+] = [H^+(aq)] \quad \text{et} \quad \omega = [HO^-]$$

Par ailleurs, sauf mention expresse du contraire, la température sera égale à 25 °C, température pour laquelle le facteur $\alpha(T)$ a la valeur 0,059 V.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 1, 2 et 5.***

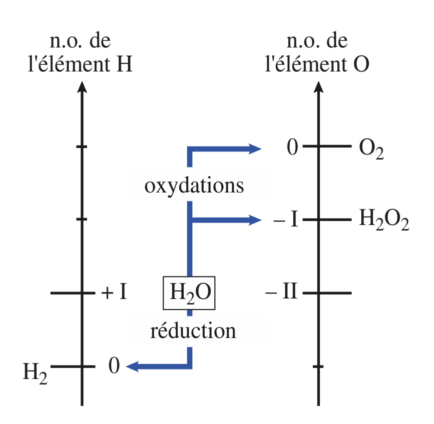
3 Diagramme potentiel-pH de l'eau

3.1. Choix des espèces et concentration totale

■ Dans la molécule d'eau, les nombres d'oxydation respectifs des éléments hydrogène et oxygène sont + I et – II. L'eau peut donc (*doc.* 8) :

• soit jouer le rôle d'oxydant et subir une réaction de réduction au cours de laquelle le n.o. de l'élément hydrogène diminue (celui de l'élément oxygène ne peut plus diminuer) : on obtient, en général, l'élément hydrogène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dihydrogène H_2 ;

• soit jouer le rôle de réducteur et subir une réaction d'oxydation au cours de laquelle le n.o. de l'élément oxygène augmente (celui de l'élément hydrogène ne peut plus augmenter) : on obtient, en général, l'élément oxygène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dioxygène O_2. L'élément oxygène peut également apparaître au degré – I, comme dans l'eau oxygénée H_2O_2.



Doc. 8. *Différentes réactions rédox de l'eau*

■ Dans ce qui suit, nous ne considérerons que les espèces : H_2O ; H_2 ; O_2.
Parmi les trois espèces considérées, seule la première est en solution, mais elle constitue le solvant ; son activité est donc égale à l'unité. Les deux autres sont gazeuses. Pour établir le diagramme, nous considérerons que $p(H_2)$ et $p(O_2)$ sont toutes deux égales à une pression arbitraire appelée **pression de tracé**, p_{tra}. Les activités de ces deux espèces seront donc égales à p_{tra}/p^0.

3.2. L'eau oxydante : couple H_2O/H_2

Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'élément hydrogène avec un n.o. égal à + I. Or, il en est de même pour les ions H_3O^+ et HO^- qui, en solution, sont en équilibre acido-basique avec les molécules d'eau.

Le caractère oxydant de l'eau est donc traduit de la même manière par les trois couples H_3O^+/H_2, H_2O/H_2 et HO^-/H_2. Néanmoins, il est recommandé d'utiliser de préférence le couple H_3O^+/H_2, pour les deux raisons suivantes :

• Les potentiels standard des différents couples rédox sont définis à pH = 0 et l'écriture des demi-réactions électroniques fait donc toujours intervenir des ions H_3O^+.

• L'établissement d'un diagramme E-pH nécessite d'exprimer les potentiels en fonction du pH, ce qui est plus commode quand les couples considérés font intervenir les ions H_3O^+ plutôt que les molécules d'eau ou les ions hydroxyde HO^-.

Écrivons l'équation de la demi-réaction électronique du couple H_3O^+/H_2 et la formule de Nernst correspondante :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- = H_2 + 2\,H_2O \quad \text{et} \quad E = E^0_{H_3O^+/H_2} + \frac{0{,}059}{2}\,.\,\log\left(\frac{h^2}{c^{0\,2}}\,.\,\frac{p^0}{p_{H_2}}\right)$$

Rappelons que, par convention, $E^0_{H_3O^+/H_2}$, potentiel standard du couple H_3O^+/H_2, est nul à toute température.

À 298 K, et avec la convention sur la pression $p_{H_2} = p_{tra}$:

$$\mathbf{E_{H_3O^+/H_2} = -\,0{,}059\,.\,pH - \frac{0{,}059}{2}\,.\,\log\frac{p_{tra}}{p^0} \quad (V)}$$

Au-dessus de la droite d'équation – 0,059 pH, la pression de dihydrogène qui surmonte l'eau est inférieure à p_{tra} ; au-dessous de cette droite, elle est supérieure à p_{tra}.

3.3. L'eau réductrice : couple O_2/H_2O

Écrivons l'équation de la demi-réaction électronique du couple O_2/H_2O et la formule de Nernst correspondante :

$$O_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- = 6\,H_2O \quad \text{et} \quad E_{O_2/H_2O} = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}059}{4}\,.\,\log\left(\left(\frac{h}{c^0}\right)^4\,.\,\frac{p_{O_2}}{p^0}\right)$$

À 298 K, et avec la convention sur la pression $p_{O_2} = p_{tra}$:

$$\mathbf{E_{O_2/H_2O} = 1{,}23 - 0{,}059\,.\,pH + \frac{0{,}059}{4}\,.\,\log\frac{p_{tra}}{p^0} \quad (V)}$$

Au-dessus de la droite d'équation $\left(1{,}23 - 0{,}059\,.\,pH + \frac{0{,}059}{4}\,.\,\log\frac{p_{tra}}{p^0}\right)$, la pression de dioxygène qui surmonte l'eau est supérieure à p_{tra} ; au-dessous de cette droite, elle est inférieure à p_{tra}.

3.4. Tracé et conclusion

Représentons, sur le même diagramme, les deux droites précédentes : elles délimitent trois domaines (*doc.* 9).

■ La droite d'équation $\left(-0{,}059 \cdot \text{pH} - \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{p_{tra}}{p^0}\right)$ est la frontière supérieure du domaine de réduction de l'eau sous une pression de dihydrogène p_{H_2} égale à p_{tra}.

En effet, **au-dessous de cette droite**, p_{H_2} tend à être supérieure à p_{tra} et le **dihydrogène se dégage** librement dans l'atmosphère tandis que **la réduction de l'eau se poursuit**, selon :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O$$

Cette réduction s'accompagne d'une augmentation du pH du milieu réactionnel puisqu'elle consomme les ions hydronium de la solution.

Notons que, si le milieu réactionnel a un pH neutre ou basique, cette réaction est mieux traduite par la demi-équation mettant en jeu les espèces majoritaires :

$$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,HO^-$$

Au contraire, si, pour un pH donné, le potentiel E imposé à la solution est supérieur à $E_{H_3O^+/H_2}$, la pression du dihydrogène H_2 tend à être inférieure à p_{tra}. Le dégagement de dihydrogène ne peut donc avoir lieu et la réduction de l'eau n'intervient pas.

■ La droite d'équation $\left(1{,}23 - 0{,}059 \cdot \text{pH} + \frac{0{,}059}{4} \cdot \log \frac{p_{tra}}{p^0}\right)$ est la frontière inférieure du domaine d'oxydation de l'eau.

En effet, si, pour un pH donné, le potentiel E imposé à la solution est inférieur à E_{O_2/H_2O}, la pression du dioxygène O_2 tend à être inférieure à p_{tra}. Le dégagement de dioxygène ne peut donc avoir lieu et l'oxydation de l'eau n'intervient pas.

Au contraire, **au-dessus de cette droite**, p_{O_2} tend à être supérieure à p_{tra} et **le dioxygène se dégage** librement dans l'atmosphère tandis que **l'oxydation de l'eau se poursuit** selon :

$$6\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,e^-$$

Cette oxydation s'accompagne d'une diminution du pH du milieu réactionnel puisqu'elle fournit des ions hydronium H_3O^+.

Notons que, si le milieu réactionnel a un pH basique, cette réaction est mieux traduite par la demi-équation mettant en jeu les espèces majoritaires :

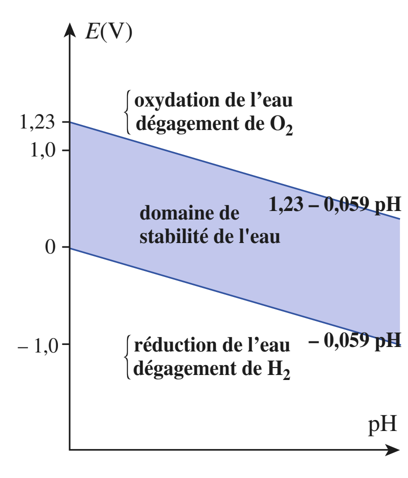
$$4\,HO^- \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 + 4\,e^-$$

■ **Entre les deux droites précédentes, l'eau ne peut être ni réduite en dihydrogène, ni oxydée en dioxygène : ce domaine du plan (pH ; *E*) *est le domaine de stabilité de l'eau*.**

La largeur de ce domaine est indépendante du pH puisque les deux droites qui le délimitent sont parallèles.

En revanche, elle dépend des pressions de tracé choisies : à 25 °C et pour p_{tra} égale à p^0, pour chaque gaz, la largeur du domaine de stabilité de l'eau est de 1,23 V.

L'expérience montre que la largeur observée en pratique, à cette température, est

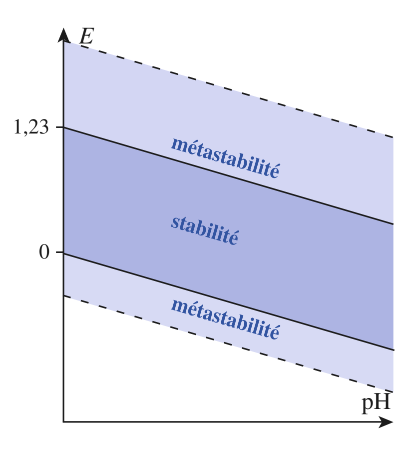


Doc. 9. *Diagramme potentiel-*pH *de l'eau ; on a utilisé les conventions :* $p_{O_2} = p^0$ *et* $p_{H_2} = p^0$

supérieure, de l'ordre de 2 V. Cet élargissement est d'origine cinétique. En effet, la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à la température ordinaire et il faut une tension nettement supérieure (jusqu'à 0,5 V) à la tension-frontière pour la rendre rapide.

De même, à la température ordinaire, la réaction de réduction de l'eau ou des ions hydronium peut être lente et il faut souvent une tension nettement inférieure (jusqu'à 0,25 V) à la tension-frontière pour la rendre rapide (*doc.* 10).

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 13.***



Doc. 10. *Domaines de stabilité et de métastabilité de l'eau.*

4 Diagramme potentiel-pH du fer

4.1. Présentation du problème

■ Les espèces prises en compte pour ce diagramme sont : Fe(s) ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; $Fe(OH)_2$(s) ; $Fe(OH)_3$(s). Les oxydes de fer ne seront considérés que lors de l'étude de la corrosion (*cf. chap.* 8).

■ Les données nécessaires au tracé sont les potentiels rédox standard et les produits de solubilité des hydroxydes (*doc.* 11).

■ La concentration totale maximale en élément fer dans la solution, notée C_{tra} (concentration de **tra**cé ou de **tra**vail), est choisie égale à 0,100 mol.L^{-1} :

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] \leqslant C_{tra} = 0{,}100 \text{ mol.L}^{-1}$$

À 298 K :

• Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E_1^0 = 0{,}77$ V

$$K_{s1} = \frac{[Fe^{3+}].\omega^3}{c^{0\,4}}$$

avec pK_{s1} = 38,0.

• $Fe^{2+}/Fe(s)$: $E_2^0 = -0{,}44$ V

$$K_{s2} = \frac{[Fe^{2+}].\omega^2}{c^{0\,3}}$$

avec pK_{s2} = 15,1.

Doc. 11. *Potentiels rédox standard et produits de solubilité des hydroxydes.*

4.2. En l'absence de précipitation

4.2.1. Étude du couple fer (III) / fer (II)

■ La demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante sont :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \text{et} \quad E_1 = E_1^0 + 0{,}059.\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

■ Sur la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, leurs concentrations sont égales :

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_{tra}/2 \text{ ; alors } \boldsymbol{E_1 = E_1^0 = 0{,}77\ V}$$

■ La formule de Nernst et la relation $[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = C_{tra}$ permettent d'exprimer chacune des concentrations en fonction des potentiels E et E_1^0 :

$$[Fe^{3+}] = \frac{C_{tra}}{1 + 10^{\frac{-(E-E_1^0)}{0{,}059}}} \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}] = \frac{C_{tra}}{1 + 10^{\frac{+(E-E_1^0)}{0{,}059}}}$$

Pour $E_1 = 0{,}95$ V, par exemple, le facteur $10^{\frac{+(E-E_1^0)}{0{,}059}} \approx 10^3$.

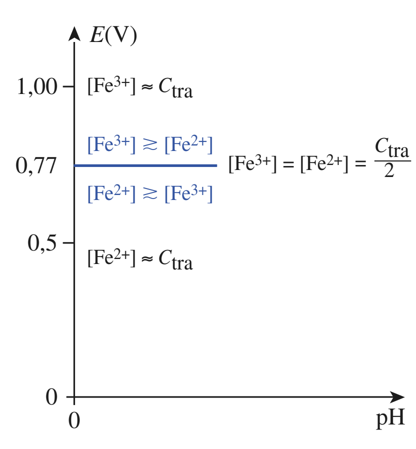
Dès que l'on s'écarte de la droite frontière entre les espèces Fe^{2+} et Fe^{3+}, la concentration de l'une de ces espèces devient rapidement négligeable par rapport à l'autre.

Ainsi :

• Pour $E > E_1^0$, nous considérerons que : $[Fe^{3+}] \approx C_{tra}$ et $[Fe^{2+}] \approx 0$.

• Pour $E < E_1^0$, nous considérerons que : $[Fe^{2+}] \approx C_{tra}$ et $[Fe^{3+}] \approx 0$.

C'est ce que représente le début du diagramme du *document* 12.



Doc. 12. *Domaines de prédominance des ions* Fe^{2+} *et* Fe^{3+}.

4.2.2. Étude du couple fer (II) / fer (0)

■ La demi-équation électronique de ce couple est :

$$Fe^{2+} + 2e^- \;=\; Fe(s)$$

À 298 K, la formule de Nernst correspondante est donc :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Fe^{2+}]}{c^0}$$

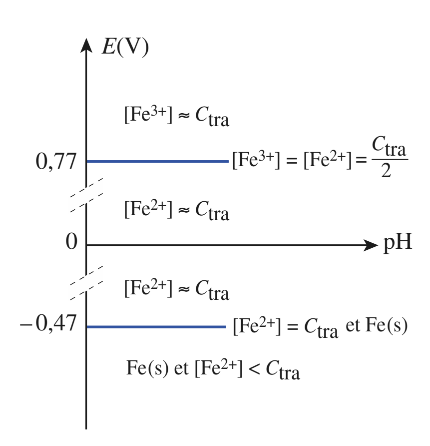
■ La valeur maximale de $[Fe^{2+}]$ est C_{tra} ; même pour cette valeur, E_2 est très inférieure à E_1. Il est donc légitime de négliger la concentration $[Fe^{3+}]$ devant $[Fe^{2+}]$ pour rechercher la frontière entre le domaine du fer (II) et celui du métal fer. L'équation de cette frontière est alors :

$$\boldsymbol{E_2} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C_{tra}}{c^0} = \mathbf{-0,47\ V}$$

• Pour $E > E_2$, le fer métal ne peut coexister avec les ions fer (II) dont la concentration $[Fe^{2+}]$ est pratiquement égale à C_{tra}.

• Pour $E < E_2$, le fer métal et les ions fer (II) peuvent coexister, mais la concentration $[Fe^{2+}]$ est toujours inférieure à C_{tra} et devient rapidement négligeable dès que l'on s'éloigne de la frontière.

Ces conclusions ont été reportées sur le début du diagramme du *document* 13.



Doc. 13. *Domaines de prédominance ou d'existence des ions* Fe^{2+}, Fe^{3+} *et du métal fer.*

4.3. Prise en compte des hydroxydes de fer

4.3.1. Limites de précipitation

Chaque limite de précipitation est déterminée en supposant que l'ion considéré est le seul représentant de l'élément fer dans la solution ; sa concentration est donc égale à $C_{tra} = 0,100\ mol \cdot L^{-1}$.

■ La limite de précipitation de l'hydroxyde de fer (III) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[Fe^{3+}] = C_{tra} \quad \text{et} \quad K_{s1} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot \omega^3}{c^{0\,4}}$$

La valeur limite de ω, soit ω_1, et celle de pH_1, pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (III), s'en déduisent :

$$\frac{\omega_1}{c^0} = \left(\frac{K_{s1} \cdot c^0}{C_{tra}}\right)^{1/3} \quad \text{et} \quad pH_1 = pK_e - pOH_1$$

À 25 °C, $pK_{s1} = 38,0$ et $pK_e = 14,0$.

Pour $C_{tra} = 0,100\ mol \cdot L^{-1}$, $pOH_1 = 12,33$ et $\mathbf{pH_1 = 1,67}$.

■ La limite de précipitation de l'hydroxyde de fer (II) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[Fe^{2+}] = C_{tra} \quad \text{et} \quad K_{s2} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot \omega^2}{c^{0\,3}}$$

La valeur limite de ω, soit ω_2, et celle de pH_2, pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (II), s'en déduisent :

$$\frac{\omega_2}{c^0} = \sqrt{\frac{K_{s2} \cdot c^0}{C_{tra}}} \quad \text{et} \quad pH_2 = pK_e - pOH_2$$

À 25 °C, $pK_{s2} = 15,1$ et $pK_e = 14,0$.

Pour $C_{tra} = 0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $pOH_2 = 7,05$ et $\mathbf{pH_2 = 6,95}$(*).

Regroupons, dans un tableau, les résultats précédents (*doc.* 14).

Les conclusions du *paragraphe* 4.2. ne sont donc valables que pour des pH inférieurs à 1,67 pour le couple (III/II) et pour des pH inférieurs à 6,95 pour le couple (II/0).

(*) Dans le diagramme $E = f(pH)$, les frontières entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ d'une part, et entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ d'autre part, sont des droites parallèles à l'axe des potentiels ; ces frontières sont donc verticales.

n.o. \ pH	1,67	6,95	
III	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
II	Fe^{2+}	Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$
0	Fe	Fe	Fe

Doc. 14. *Nature des espèces en fonction du* pH *de la solution.*

4.3.2. Étude du couple fer (III) / fer (II)

■ Pour $pH_1 \leqslant pH \leqslant pH_2$, l'hydroxyde de fer (III) est le seul précipité pouvant exister. Dans la solution saturée, la concentration en Fe^{3+} est fixée par le produit de solubilité de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$:

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_{s1} \cdot h^3}{K_e^3 \cdot c^{0\,2}}$$

De plus, la concentration en Fe^{3+} décroît très rapidement quand le pH augmente à partir de pH_1. On considère donc que :

$$[Fe^{2+}] = C_{tra} - [Fe^{3+}] \approx C_{tra}$$

L'expression E'_1 de E_1 s'en déduit(**) :

$$E'_1 = E_1^0 + 0,059 \cdot \log\left(\frac{K_{s1}}{K_e^3} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^3 \cdot \frac{c^0}{C_{tra}}\right)$$

Pour $C_{tra} = 0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$: $\mathbf{E'_1 = 1,066 - 0,177\ pH\ \ (V)}$

(**) La quantité :

$$E_1^0 + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_e^3}$$

représente la valeur du couple Fe(III)/Fe (II) à pH = 0, en considérant l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ comme représentant du fer (III), et pour une concentration en Fe^{2+} égale à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; c'est le potentiel standard du couple $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$:

$$E^0(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = 1,01 \text{ V}$$

■ Pour $pH \geqslant pH_2$, les hydroxydes de fer (III) et (II) peuvent exister.

Dans la solution saturée, les concentrations en Fe^{3+} et Fe^{2+} sont fixées par les produits de solubilité des hydroxydes $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$:

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_{s1} \cdot h^3}{K_e^3 \cdot c^{0\,2}} \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}] = \frac{K_{s2} \cdot h^2}{K_e^2 \cdot c^0}$$

L'expression E''_1 de E_1 s'en déduit à nouveau(***) :

$$E''_1 = E_1^0 + 0,059 \cdot \log\left(\frac{K_{s1}}{K_{s2} \cdot K_e} \cdot \frac{h}{c^0}\right)$$

soit : $\mathbf{E''_1 = 0,246 - 0,059\ pH\ \ (V)}$

(***) La quantité :

$$E_1^0 + 0,059 \cdot \log \frac{K_{s1}}{K_{s2} \cdot K_e}$$

représente la valeur du potentiel du couple Fe (III)/Fe (II) à pH = 0 en considérant les hydroxydes comme représentants de chaque état d'oxydation ; c'est donc le potentiel du couple $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$:

$$E^0\ (Fe(OH)_3/Fe(OH)_2) = 0,246 \text{ V}$$

4.3.3. Étude du couple fer (II) / fer (0)

Pour $pH \geqslant pH_2$, l'hydroxyde de fer (II) est présent. Dans la solution saturée, la concentration en Fe^{2+} est fixée par le produit de solubilité de $Fe(OH)_2$:

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_{s2} \cdot h^2}{K_e^2 \cdot c^0}$$

L'expression E'_2 de E_2 s'en déduit(****) :

$$E'_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{K_{s2}}{K_e^2} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^2\right)$$

soit : $\mathbf{E'_2 = -0,060 - 0,059\ pH\ \ (V)}$

(****) La quantité :

$$E_2^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{K_{s2}}{K_e^2}$$

représente la valeur du potentiel du couple Fe (II)/ Fe (0) à pH = 0 en considérant l'hydroxyde comme représentant du Fe (II) ; c'est donc le potentiel standard du couple $Fe(OH)_2/Fe$:

$$E^0\ (Fe(OH)_2/Fe) = -0,060 \text{ V}$$

Le *document* 15 rassemble tous les résultats établis.

4.4. Tracé du diagramme asymptotique

Le tracé du diagramme nécessite le raccordement des différents segments ; celui-ci ne pose pas de problème sauf pour le point correspondant à la coexistence simultanée de Fe^{2+}, Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$.

■ La frontière entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$, c'est-à-dire la valeur de pH_1, a été établie en supposant $[Fe^{3+}] \approx C_{tra}$, approximation qui n'est vérifiée que si E est suffisamment supérieur à E_1^0. Cette approximation n'est pas acceptable sur la frontière entre Fe^{2+} et Fe^{3+} qui correspond à la convention $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_{tra}/2$.
La verticale d'abscisse pH_1 constitue donc l'asymptote, quand E croît, de la courbe-frontière entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$.

■ De même, la frontière entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_3$ a été établie en supposant $[Fe^{2+}] \approx C_{tra}$, approximation qui n'est vérifiée que si E est suffisamment inférieur à E_1^0. Cette approximation est inexacte sur la frontière entre Fe^{2+} et Fe^{3+} qui correspond à la convention $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_{tra}/2$; la courbe d'équation :

$$E_1' = E_1^0 + 0{,}059 \cdot \log\left(\frac{K_{s1}}{K_e^3} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^3 \cdot \frac{c^0}{C_{tra}}\right)$$

constitue donc l'asymptote, quand E décroît, de la courbe-frontière entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_3$.

■ L'aspect du diagramme au voisinage de l'intersection des trois frontières entre Fe^{2+}, Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ est représenté sur le *document* 16.
Calculons, à titre d'exemple, l'écart entre les pH d'apparition du précipité d'hydroxyde de fer (III) :

• Sur l'asymptote, l'apparition du précipité d'hydroxyde de fer (III) a lieu pour pH_1 tel que :

$$K_{s1} = \frac{C_{tra} \cdot K_e^3 \cdot c^{0\,2}}{h^3}, \quad \text{soit} \quad \left(\frac{h}{c^0}\right)^3 = \frac{K_e^3}{K_{s1}} \cdot \frac{C_{tra}}{c^0}$$

soit : $pH = pH_1 = 1{,}67$

• Sur la frontière entre Fe^{2+} et Fe^{3+}, l'apparition du précipité d'hydroxyde de fer (III) a lieu pour un pH tel que :

$$K_{s1} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot \omega^3}{c^{0\,4}} = \frac{C_{tra}}{2} \cdot \frac{K_e^3 \cdot c^{0\,2}}{h^3}, \quad \text{soit} \quad \left(\frac{h}{c^0}\right)^3 = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_e^3}{K_{s1}} \cdot \frac{C_{tra}}{c^0}$$

soit : $pH_1' = pH_1 + (\log 2)/3 = pH_1 + 0{,}1$

L'écart entre les deux valeurs est négligeable.

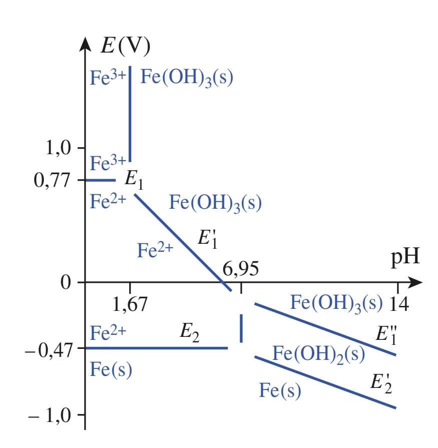
Cette observation est générale : en pratique, on se contente donc toujours du diagramme asymptotique(*) ; c'est ce que nous ferons dorénavant sans le préciser à chaque occasion. Le diagramme complet obtenu est présenté au *document* 17.

4.5. Influence de la concentration de tracé

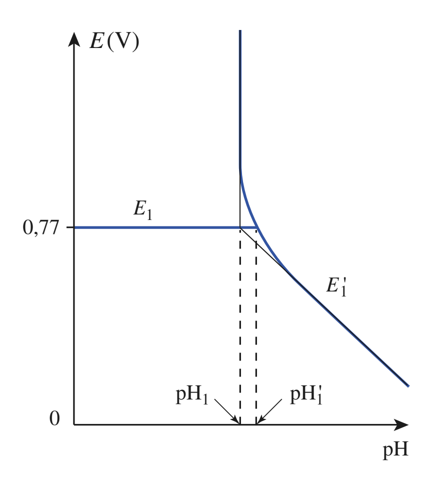
Le diagramme asymptotique, présenté au *document* 17, a donc été établi avec les conventions suivantes :

■ **Convention sur la concentration totale :**

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = C_{tra}$$



Doc. 15. *Diagramme E-pH du fer à 25 °C pour* C_{tra} = 0,100 mol.L^{-1}. *Frontières entre les différentes espèces contenant l'élément fer.*



Doc. 16. *Diagramme E-pH au voisinage de l'intersection des trois frontières entre* Fe^{2+}, Fe^{3+} *et* $Fe(OH)_3$ *: les courbes en bleu correspondent au diagramme réel, celles en noir au diagramme asymptotique.*

(*) La démarche consistant à remplacer le diagramme exact par son diagramme asymptotique est courante pour les variables logarithmiques ; c'est ce qui est fait en Électrocinétique lorsqu'on remplace le diagramme de Bode :

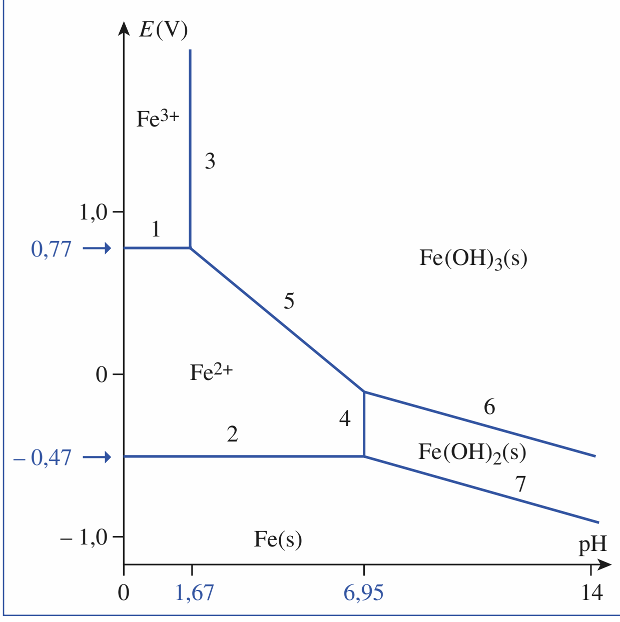
$$G_{dB} = f(\log\omega/\omega_0)$$

par le diagramme asymptotique correspondant.

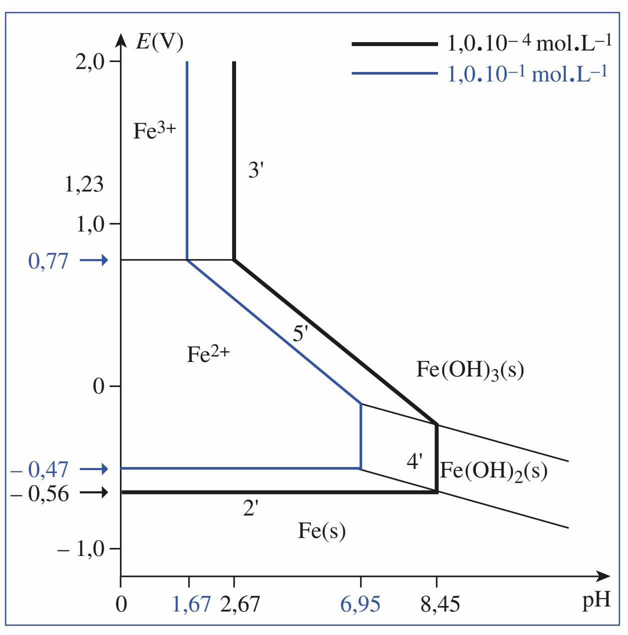
■ **Convention sur les frontières :**

entre Fe^{2+} et Fe^{3+} (segment 1)	$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_{tra}/2$ et $E_1 = E_1^0$
entre Fe et Fe^{2+} (segment 2)	$[Fe^{2+}] = C_{tra}$ et $E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{C_{tra}}{c^0}$
entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ (segment 3)	$[Fe^{3+}] = C_{tra}$ et $pH_1 = pK_e - \frac{1}{3} \cdot \left(pK_{s1} + \log \frac{C_{tra}}{c^0}\right)$
entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ (segment 4)	$[Fe^{2+}] = C_{tra}$ et $pH_2 = pK_e - \frac{1}{2} \cdot \left(pK_{s2} + \log \frac{C_{tra}}{c^0}\right)$
entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_3$ (segment 5)	$[Fe^{2+}] = C_{tra}$ et $E'_1 = E_1^0 + 0{,}059 . \log\left(\frac{K_{s1}}{K_e^3} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^3 \cdot \frac{c^0}{C_{tra}}\right)$
entre $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ (segment 6)	$E''_1 = E_1^0 + 0{,}059 . \log\left(\frac{K_{s1}}{K_{s2} . K_e} \cdot \frac{h}{c^0}\right)$
entre Fe et $Fe(OH)_2$ (segment 7)	$E'_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log\left(\frac{K_{s2}}{K_e^2} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^2\right)$

Sur les sept segments que comporte le diagramme, seuls trois sont indépendants de la concentration de tracé choisie. Une modification de celle-ci modifierait les valeurs de pH_1 et pH_2 ainsi que les ordonnées à l'origine des frontières entre Fe et Fe^{2+} et entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ (*doc.* 18).



Doc. 17. *Diagramme E-pH du fer, à 25 °C, pour* $C_{tra} = 0{,}1\ mol.L^{-1}$.



Doc. 18. *Influence de la concentration totale sur l'aspect du diagramme E-pH du fer : le document présente les diagrammes pour* $C_{tra} = 0{,}1\ mol.L^{-1}$ *et* $0{,}1\ mmol.L^{-1}$. *Seules les frontières numérotées dépendent de* C_{tra}.

4.6.1. Principe d'utilisation

La formule de Nernst peut être établie à partir des potentiels chimiques, et les potentiels rédox permettent de prévoir les réactions *spontanées*, c'est-à-dire dont le déroulement est conforme au Deuxième Principe de la Thermodynamique (réactions *thermodynamiquement possibles*).

Les diagrammes potentiel-pH visualisent les réactions *spontanées* entre espèces d'un système grâce au critère suivant :

Lorsqu'un système est à l'équilibre, tous les couples rédox présents ont le même potentiel ; en conséquence :
• deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent coexister que s'il existe des valeurs de pH pour lesquelles leur potentiel rédox a la même valeur, c'est-à-dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune ;
• deux espèces n'ayant pas de domaine commun ne peuvent pas coexister et tendront à réagir l'une sur l'autre de manière à égaler leur potentiel rédox : l'oxydant est la substance dont le domaine (de prédominance ou d'existence) est vers le haut du diagramme ; le réducteur est celle dont le domaine est vers le bas.

Illustrons l'utilisation de ces diagrammes sur les exemples du fer et de l'eau. Pour cela, nous superposerons, sur un même schéma, les diagrammes potentiel-pH correspondants (*cf.* § 4.6.3).

4.6.2. Stabilité intrinsèque des espèces contenant l'élément fer

■ Sur le diagramme obtenu, chacune des espèces considérées possède un domaine d'existence ou de prédominance par rapport à ses voisines : aucune d'elles ne tend donc à se *dismuter*.

■ Quel que soit le pH, les degrés 0 et III n'ont aucune frontière commune : le fer métal ne peut coexister avec l'ion fer (III) ou l'hydroxyde correspondant. Si on les met en présence, ces espèces réagissent selon une réaction de *médiamutation* qui conduit au fer (II). Pour $pH < 1{,}67$, l'équation s'écrit :

$$2\,Fe^{3+} + Fe \;=\; 3\,Fe^{2+}$$

Rappel

■ Une **dismutation** est une réaction rédox dans laquelle l'oxydant et le réducteur *qui réagissent* sont constitués par une seule et même espèce.

■ Une **médiamutation** est une réaction rédox dans laquelle l'oxydant et le réducteur *formés* sont constitués par une seule et même espèce.

4.6.3. Comportement du métal fer en présence de solutions aqueuses

Quel que soit le pH, le domaine d'existence du fer métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints (*doc.* 19). Ainsi, le fer métal ne peut exister, de manière stable, au contact d'une solution aqueuse. Plus précisément, **les solutions aqueuses oxydent le fer à l'état de fer (II) en donnant un dégagement de dihydrogène** :

• Les solutions d'acides à anion non oxydant (acide chlorhydrique, acide sulfurique dilué et froid, acide acétique) oxydent le métal selon la réaction :

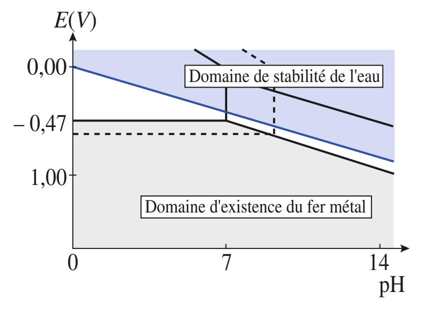
$$Fe + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2\,H_2O$$

Si l'acide est en excès, le métal disparaît et l'on obtient une solution d'ions fer (II).

• L'eau oxyde le métal, mais l'écart entre les courbes étant plus faible, la réaction n'est pas quantitative ; de plus, elle fournit principalement de l'hydroxyde de fer (II) selon la réaction :

$$Fe + 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

L'expérience montre que l'attaque se poursuit en général, mais elle fait alors intervenir une autre réaction. Ce phénomène sera analysé au *chapitre* 8, lors de l'étude de la corrosion.



Doc. 19. *Diagrammes E-pH du fer pour :*
$C_{tra} = 1\ mol.L^{-1}$ *et* $1\ \mu mol.L^{-1}$
Quels que soient le pH et la concentration considérés, le domaine d'existence du fer métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints.

4.6.4. Stabilité des solutions aqueuses de fer (II) ou (III)

Quel que soit le pH, la frontière séparant les domaines de prédominance ou d'existence du fer (II) et du fer (III) se trouve à l'intérieur du domaine de stabilité de l'eau. De plus, le *document* 20 montre que cette conclusion reste vraie quelles que soient les concentrations choisies.

Les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} ou les hydroxydes correspondants ne peuvent ni réduire ni oxyder l'eau : **les solutions aqueuses de fer (II) et de fer (III) sont stables.**

4.6.5. Rôle de l'aération

Sauf si elles ont été préparées en atmosphère inerte puis stockées dans un flacon hermétiquement bouché, les solutions utilisées restent ou ont été au contact de l'atmosphère. L'atmosphère constitue un réservoir de dioxygène puisque sa pression y est constante et voisine de $p^0/5$. Calculons le potentiel rédox, à 298 K, du couple O_2/H_2O dans ces conditions :

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}23 - 0{,}059\,.\,\text{pH} + 0{,}015\,.\,\log\frac{p^0}{5\,p^0} = 1{,}22 - 0{,}059\,.\,\text{pH} \quad (\text{V})$$

L'influence de la pression partielle de dioxygène est faible ; nous pourrons donc utiliser les diagrammes précédents pour étudier l'influence de l'aération des solutions. Les diagrammes du *document* 20 montrent que, quel que soit le pH, les domaines de prédominance ou d'existence du fer (II) et du dioxygène sont disjoints : le fer (II) ne peut exister, de manière stable, au contact de l'atmosphère.

Plus précisément, **les solutions aqueuses de fer (II) sont oxydées en fer (III) par le dioxygène** :

- Dans les solutions acides, se déroule la réaction d'équation :

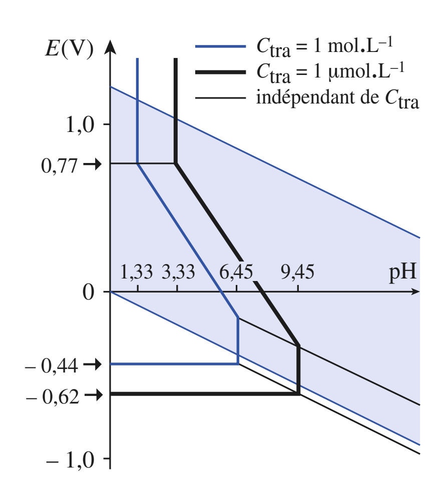
$$O_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,Fe^{2+} \longrightarrow 6\,H_2O + 4\,Fe^{3+}$$

Cette réaction est limitée par la vitesse de dissolution et de diffusion du dioxygène dans la solution de fer (II). Sa vitesse est donc nettement augmentée par barbotage du courant d'air. Si l'acide n'est pas en excès, un précipité d'hydroxyde de fer (III) peut apparaître.

- Dans les solutions basiques ou neutres, se déroule la réaction d'équation :

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,Fe(OH)_2 \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3$$

Cette réaction est rapide ; c'est elle qui est à l'origine de l'apparition de la coloration rouille que prend un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air.



Doc. 20. *Diagrammes E-pH du fer pour :*
$C_{tra} = 1$ mol.L^{-1} *et* 1 µmol.L^{-1}
Quelles que soient les concentrations, les solutions de fer (II) et (III) ne réagissent pas avec l'eau.

Application 2

Comportement des solutions de fer (II) au contact de l'air

On considère une solution de sulfate de fer (II) *à* 0,50 mol.L^{-1}. *Son* pH *est maintenu égal à* 0 *grâce à un excès d'acide sulfurique. Un courant d'air barbote dans la solution.*
Déterminer la composition du système à l'équilibre.

■ L'équation de la réaction est :

$$O_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,Fe^{2+} \longrightarrow 6\,H_2O + 4\,Fe^{3+}$$

À l'équilibre, les potentiels des couples en présence sont égaux :

$$E_{O_2/H_2O} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

■ Le potentiel rédox du couple O_2/H_2O est donné, en volt, par la formule de Nernst ; à 298 K :

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}23 - 0{,}059\,.\,\text{pH} + \frac{0{,}059}{4}\,.\,\log\frac{p_{O_2}}{p^0}$$

Dans les conditions précisées par l'énoncé :

$$p_{O_2} = p^0/5 = C^{te} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 0 = C^{te}$$

E_{O_2/H_2O} reste donc constant et égal à 1,22 V.
La condition d'équilibre s'écrit alors :

$$0{,}77 + 0{,}059\,.\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{éq} = 1{,}22\ \text{V}$$

soit : $$\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{éq} = \frac{1{,}22 - 0{,}77}{0{,}059} = 7{,}63$$

ou encore : $$\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{éq} = 10^{7{,}63} \approx 4{,}2\,.\,10^7$$

■ La réaction est quantitative, donc :

$$\mathbf{[Fe^{3+}]_{éq} \approx [Fe^{2+}]_{in} = 0{,}50\ mol\,.\,L^{-1}}$$

$[Fe^{2+}]_{éq}$, concentration d'équilibre en Fe^{2+}, se déduit du quotient de réaction :

$$\mathbf{[Fe^{2+}]_{éq} = 1{,}2\,.\,10^{-8}\ mol\,.\,L^{-1}}$$

► ***Pour s'entraîner : ex. 13 et 14.***

5 Établissement d'un diagramme potentiel-pH

Dégageons, dans ce paragraphe, les conventions utilisées pour établir un diagramme potentiel-pH et la démarche à suivre pour y parvenir rapidement.

5.1. Conventions

Les conventions présentées seront illustrées sur les exemples des éléments chrome Cr et chlore Cl.

■ On détermine les espèces prises en compte pour l'établissement du diagramme de l'élément étudié.

Exemples :
- $Cr(s)$; Cr^{3+} ; CrO_4^{2-} ; $Cr_2O_7^{2-}$; $Cr(OH)_3(s)$
- $Cl_2(g)$; Cl^- ; $HClO$; ClO^-

■ On considère comme constante (en l'absence de solides) la somme des **concentrations *atomiques*** de l'élément considéré dans la solution. Soit C_{tra}, cette valeur appelée *concentration de tracé* (ou de *travail*).

Exemples :
- $[Cr^{3+}] + [CrO_4^{2-}] + \mathbf{2}.[Cr_{\mathbf{2}}O_7^{2-}] \leqslant C_{tra}$
- $[Cl^-] + [HClO] + [ClO^-] \leqslant C_{tra}$

Le but du diagramme étant de visualiser les différents domaines où une seule espèce est majoritaire, il faut établir l'équation des frontières séparant ces domaines.

■ Pour *une espèce dissoute et un solide*, la frontière du **domaine d'existence** de l'espèce non dissoute est telle que la concentration *atomique* de l'élément est égale à C_{tra}.

Exemples :
- Frontière entre Cr et Cr^{3+} telle que $[Cr^{3+}] = C_{tra}$.
- Frontière entre Cr^{3+} et $Cr(OH)_3$ telle que $[Cr^{3+}] = C_{tra}$.
- Frontière entre $Cr_2O_7^{2-}$ et $Cr(OH)_3$ telle que $\mathbf{2}.[Cr_{\mathbf{2}}O_7^{2-}] = C_{tra}$.

■ Pour *une espèce dissoute et une gazeuse*, la frontière du **domaine d'existence** de l'espèce non dissoute est telle que la concentration *atomique* de l'élément est égale à C_{tra}, la pression de l'espèce gazeuse étant égale à une pression fixée conventionnellement, appelée *pression de tracé* ; on choisit fréquemment 1,00 bar, c'est-à-dire la pression standard p^0.

Exemple :

Frontière entre Cl^- et $Cl_2(g)$ telle que $[Cl^-] = C_{tra}$ et $p(Cl_2) = p_{tra}$.

■ Pour les *espèces dissoutes*, les deux conventions pour la frontière des **domaines de prédominance** les plus souvent utilisées sont :

Convention n° 1 : La frontière est telle que les concentrations *atomiques* de l'élément considéré y sont égales.

Exemples :
- Frontière entre Cr^{3+} et CrO_4^{2-} telle que $[CrO_4^{2-}] = [Cr^{3+}] = C_{tra}/2$.
- Frontière entre Cr^{3+} et $Cr_2O_7^{2-}$ telle que $[Cr^{3+}] = \mathbf{2}.[Cr_{\mathbf{2}}O_7^{2-}] = C_{tra}/2$.

Convention n° 2 : La frontière est telle que les concentrations *moléculaires* ou *ioniques* de l'élément considéré y sont égales.

Si l'énoncé ne précise pas les conventions de tracé, il faut indiquer clairement les conventions retenues.

Exemples :

- Frontière entre Cr^{3+} et CrO_4^{2-} telle que $[CrO_4^{2-}] = [Cr^{3+}] = C_{tra}/2$.
- Frontière entre Cr^{3+} et $Cr_2O_7^{2-}$ telle que $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}] = C_{tra}/3$.

Ces deux conventions ne conduisent à des résultats différents que si l'atomicité de l'élément considéré n'est pas la même dans les deux espèces.

5.2. Démarche raisonnée

■ On classe, par nombre d'oxydation croissant, les espèces prises en compte pour l'établissement du diagramme de l'élément étudié ; on en déduit les différents couples à étudier à pH = 0 ; on écrit, pour chacun d'eux, la demi-équation électronique, puis la formule de Nernst correspondante.

■ On détermine, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence ou de prédominance. On utilise, pour ce faire, les constantes d'équilibre correspondantes : K_a pour les équilibres acido-basiques, K_s pour les équilibres de solubilité et les constantes de formation β_n pour les équilibres de complexation.

■ On établit ensuite, grâce à la formule de Nernst et aux conventions choisies, les expressions des potentiels des différents couples en fonction du pH.

■ On trace les droites correspondantes pour obtenir le diagramme asymptotique au fur et à mesure de l'établissement de leur équation.

■ On examine ensuite si chaque degré d'oxydation possède un domaine d'existence ou de prédominance. Pour les états d'oxydation intermédiaires, il faut vérifier que chaque degré est prédominant à la fois par rapport au degré supérieur et au degré inférieur.

Soit Y, une espèce appartenant à deux couples rédox et jouant dans l'un le rôle d'oxydant (couple Y/X) et dans l'autre celui de réducteur (couple Z/Y) : Y est un **amphotère rédox**. S'il existe un intervalle de pH tel que $E_{Y/X}$ soit supérieur à $E_{Z/Y}$, les domaines d'existence ou de prédominance de Y sont disjoints, et l'espèce Y n'est jamais prédominante dans cet intervalle : Y se dismute pour donner les espèces X et Z. Il faut alors reprendre l'étude dans l'intervalle de pH correspondant en considérant le nouveau couple rédox Z/X.

Cette étude nécessite donc la connaissance du potentiel standard du nouveau couple Z/X qu'il faut calculer à partir des potentiels standard des couples Z/Y et Y/X. Considérons les trois couples :

$$Y + n_1 e^- \longrightarrow X \quad E_1^0 \quad ; \quad Z + n_2 e^- \longrightarrow Y \quad E_2^0 \quad ; \quad Z + (n_1 + n_2)\, e^- \longrightarrow X \quad E_3^0$$

En utilisant les enthalpies libres standard associées aux demi-réactions électroniques, on peut établir (*cf.* § 1.4.2.) que :

$$n_1 . E_1^0 + n_2 . E_2^0 = (n_1 + n_2) . E_3^0 \qquad \textbf{(7.7)}$$

■ On indique enfin, sur le diagramme rectifié, les espèces prédominantes des différents domaines. Il est fréquent de superposer, au diagramme établi, celui de l'eau. Il est recommandé d'indiquer en légende la valeur de C_{tra} utilisée.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 8 et 9.***

6 Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH

6.1 Lecture d'un diagramme E-pH

Il est fréquent que l'on fournisse un diagramme potentiel-pH ainsi que la liste des espèces prises en compte ; il est alors demandé d'attribuer, à ces espèces, leurs domaines d'existence ou de prédominance. L'identification de l'espèce prédominante relative aux différents domaines d'un diagramme découle de la formule de Nernst **(7.6)** :

$$E = E^0 - \frac{m}{n} \cdot \alpha(T) \cdot \text{pH} + \frac{\alpha(T)}{n} \cdot \log_{10}\frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Red}})^\beta} \quad \text{avec} \quad \alpha(T) = \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F} \qquad (7.6)$$

La considération de la pente σ des différents segments-frontières permet en effet de préciser la relation existant entre les espèces séparées par cette frontière. D'après **(7.6)**, $\sigma = -\frac{m}{n} \cdot \alpha(T)$; on peut donc remarquer que :

• Les verticales correspondent à $n = 0$, c'est-à-dire à des échanges de particules autres que les échanges électroniques : équilibres acido-basiques ou de précipitation.

Quand on traverse une verticale en parcourant le diagramme de la gauche vers la droite, c'est-à-dire dans le sens des pH croissants, le domaine de prédominance de l'acide est à gauche et celui de sa base conjuguée à droite de cette verticale.

• Les horizontales et les obliques correspondent à $n \neq 0$, c'est-à-dire à des équilibres rédox : le domaine de prédominance de l'oxydant est au-dessus et celui de son réducteur conjugué au-dessous de cette oblique.

Quand on parcourt le diagramme de bas en haut, on rencontre l'élément étudié sous des états d'oxydation croissants.

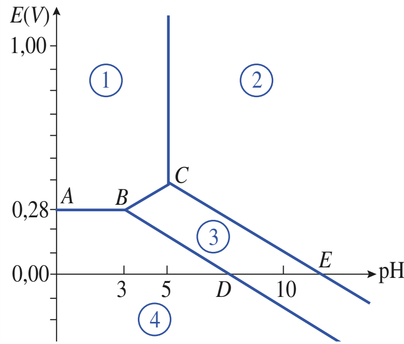
Application 3

Lecture du diagramme E-pH de l'élément cuivre

Le document 21 *présente le diagramme* E – pH *de l'élément cuivre, limité aux espèces suivantes :*

• *en solution :* Cu^+ , Cu^{2+}

• *solides :* Cu, Cu_2O et $Cu(OH)_2$



Doc. 21. *Diagramme E –* pH *du cuivre pour* $C_{tra} = 0,010$ mol . L^{-1}

Ce diagramme a été tracé avec les conventions suivantes :

• *la concentration totale en élément cuivre à l'état dissous est égale à* C_{tra} *:*

$$[Cu^+] + [Cu^{2+}] \leqslant C_{tra} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

• *sur une droite frontière séparant les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément cuivre dans chacune de ces deux espèces sont égales.*

1) *Déterminer le degré d'oxydation du cuivre dans les différentes espèces prises en compte.*

2) a) *Déterminer, en justifiant, les espèces numérotées de ① à ④, majoritaires dans les différents domaines.*

b) *Quelle est l'espèce qui n'est pas stable ? Par quelle réaction disparaît-elle ? Calculer la constante thermodynamique de la réaction correspondante et déterminer la concentration de cette espèce en équilibre avec l'espèce majoritaire à la concentration :*

$$C_{tra} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

3) *À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple* Cu^{2+} / Cu (s) *et le produit de solubilité* de $Cu(OH)_2$.

4) *Retrouver les pentes des frontières BC et BD.*

Données :

Potentiels standard rédox : Cu^+ /Cu (s) : $E^0 = 0{,}52$ V ; Cu^{2+} /Cu^+ : $E^0 = 0{,}16$ V.

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

On prendra $\frac{R\,.\,T}{F}\,.\,\ln x = 0{,}060\,.\,\log_{10} x$.

1) Degré d'oxydation de l'élément cuivre :

• Cu(0) : Cu (s) • Cu(II) : Cu^{2+}, $Cu(OH)_2$ (s)

• Cu(I) : Cu^+, Cu_2O (s)

2) a) En parcourant, à pH = 0, le diagramme dans le sens croissant des potentiels, on ne rencontre que deux espèces qui contiennent le cuivre dans des états d'oxydation croissants :

• ④ est l'espèce où l'état d'oxydation du cuivre est minimum : ④ est le cuivre métal Cu (s).

• ① est l'espèce où l'état d'oxydation du cuivre est maximal. De plus, comme la frontière ①/④ est horizontale, ① est l'ion cuivre (II) Cu^{2+}.

• La frontière ①/② étant verticale, ② correspond au même état d'oxydation pour l'élément cuivre que ① : ② est l'hydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_2$ (s).

• ③ est une espèce où l'état d'oxydation du cuivre est (I). Comme la frontière ①/③ est oblique, l'équilibre ①/③ met en jeu des protons et des électrons : ③ ne peut pas être l'ion cuivre (I) Cu^+ ; ③ est donc l'oxyde de cuivre (I) Cu_2O (s).

b) L'espèce qui n'est pas stable est celle qui ne possède pas de domaine de prédominance, **l'ion cuivre (I) Cu^+** ; l'ion Cu^+, qui est un ampholyte rédox, peut se dismuter selon : $2\,Cu^+ = Cu^{2+} + Cu\ (s)$

La constante thermodynamique de la réaction peut être déterminée en écrivant qu'à l'équilibre, les potentiels rédox des couples mis en jeu dans la réaction sont égaux :

$$E^0(Cu^+/Cu) + \frac{0{,}060}{1}\,.\log\frac{[Cu^+]}{c^0}$$
$$= E^0(Cu^{2+}/Cu^+) + \frac{0{,}060}{1}\,.\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

On en tire :

$$\log\frac{c^0\,.\,[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = \frac{E^0(Cu^+/Cu) - E^0(Cu^{2+}/Cu^+)}{0{,}060}$$

c'est-à-dire :

$$\log K^0 = \frac{E^0(Cu^+/Cu) - E^0(Cu^{2+}/Cu^+)}{0{,}060} = 6{,}0$$

d'où : $\mathbf{K^0 = 1{,}0\,.\,10^6}$

À l'équilibre, la concentration de $[Cu^+]$ se déduit de la relation $K^0 = Q$; soit :

$$1{,}0\,.\,10^6 = \frac{c^0\,.\,[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2}$$

Dans une solution où $[Cu^{2+}] = C_{tra} = 0{,}0100\ mol\,.\,L^{-1}$, $[Cu^+] = 10^{-4}\ mol\,.\,L^{-1} = C_{tra}/100$.

Il est donc normal qu'avec cette convention, l'ion $[Cu^+]$ n'ait pas de domaine de prédominance.

3) • Potentiel standard du couple Cu^{2+} / Cu (s)

La demi-réaction électronique du couple et la formule de Nernst s'écrivent :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu\ (s)$$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0{,}060}{2}\,.\log\frac{[Cu^{2+}]}{c^0}$$

Par convention, sur la frontière entre Cu^{2+} / Cu (s) :

$$[Cu^{2+}] = C_{tra} = 0{,}010\ mol\,.\,L^{-1}.$$

L'équation de la droite frontière est donc :

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0{,}060}{2}\,.\log\frac{C_{tra}}{c^0}$$

Par lecture du diagramme, on obtient :

$$E(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}28\ V$$

on en déduit : $\mathbf{E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34\ V}$

• Produit de solubilité de $Cu(OH)_2$

La limite de précipitation est déterminée en supposant que l'ion considéré est le seul représentant de l'élément cuivre dans la solution ; sa concentration est donc égale à $C_{tr} = 0{,}010\ mol\,.\,L^{-1}$.

La limite de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[Cu^{2+}] = C_{tra} = 0{,}010\ mol\,.\,L^{-1} \quad \text{et} \quad K_{s2} = \frac{[Cu^{2+}]\,.\,\omega^2}{(c^0)^3}$$

Sur le diagramme, on lit que la précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II) débute pour pH = 5, soit pour une concentration $\omega / c_0 = 10^{-9}\ mol\,.\,L^{-1}$. On en déduit :

$$\mathbf{K_s(Cu(OH)_2) = 10^{-20}}$$

4) Pentes théoriques des frontières *BC* et *BD*.

• *BC* sépare les espèces Cu^{2+} / Cu_2O (s) ; la demi-réaction électronique de ce couple s'écrit :

$$2\,Cu^{2+} + H_2O + 2\,e^- = Cu_2O + 2\,H^+$$

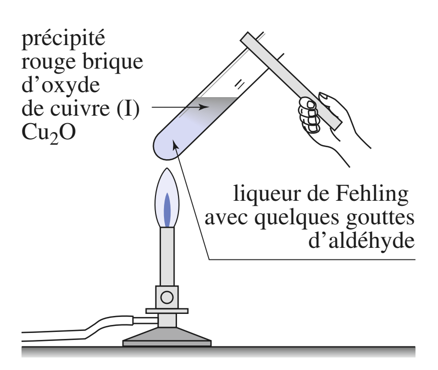
La formule **(7.6)** $\sigma = -\frac{m}{n}\,.\,\alpha(T)$ s'applique avec $m = -2$ et $n = 2$. Donc : $\boldsymbol{\sigma_{BC} = -\frac{-2}{2}\,.\,0{,}06 = +\,0{,}06\ V}$

• *BD* sépare les espèces Cu_2O (s) / Cu (s) ; la demi-réaction électronique de ce couple s'écrit :

$$Cu_2O + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,Cu + H_2O$$

La formule **(7.6)** $\sigma = -\frac{m}{n}\,.\,\alpha(T)$ s'applique avec $m = n = 2$. Donc : $\boldsymbol{\sigma_{BD} = -\frac{0{,}060}{2}\,.\,2 = -\,0{,}06\ V}$

Quel que soit le pH, le cuivre (II) possèdent un domaine de prédominance ou d'existence. En revanche, le cuivre (I) n'est représenté que par « l'oxyde cuivreux » Cu_2O ; ce solide « rouge brique » apparaît lorsque le réactif de Fehling est utilisé pour mettre en évidence le caractère réducteur des aldéhydes (*doc.* 22).



Doc. 22. *Test à la liqueur de Fehling.*

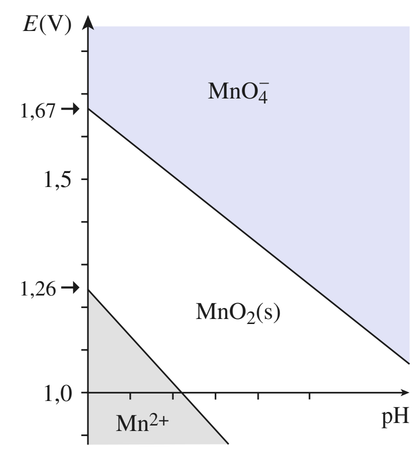
6.2. Exemples d'utilisation des diagrammes *E*-pH

6.2.1. Utilisation du diagramme d'un seul élément

Un tel diagramme permet d'évaluer la stabilité intrinsèque des différentes espèces correspondant à cet élément :

• Si chacune des espèces étudiées possède un diagramme de prédominance ou d'existence par rapport à ses voisines, aucune d'elles n'a tendance à se dismuter.

• Deux espèces n'ayant pas de frontière commune ne pourront pas coexister et tendront à réagir l'une avec l'autre (*doc.* 23).



Doc. 23. *Les domaines de prédominance des ions* MnO_4^- *et* Mn^{2+} *sont disjoints : ces deux espèces ne peuvent pas coexister et la solution est le siège d'une réaction d'amphotérisation qui fournit* MnO_2. *Cette réaction est cependant lente en l'absence de catalyseur.*

6.2.2. Superposition de plusieurs diagrammes

En superposant plusieurs diagrammes ou parties de diagrammes correspondant à différents éléments, il est possible de déterminer les espèces ne pouvant pas cohabiter dans la solution et donc de prévoir les réactions qui peuvent s'y dérouler ; deux espèces n'ayant pas de domaine commun ne pourront pas coexister et tendront à réagir l'une sur l'autre.

■ Stabilité de la solution aqueuse des espèces

En superposant le diagramme d'un élément à celui de l'eau, on peut déterminer si certaines des espèces considérées peuvent réagir avec l'eau, soit pour l'oxyder (généralement en dioxygène), soit pour la réduire (généralement en dihydrogène).

■ Stabilité de la solution aqueuse aérée

Si la solution est au contact de l'atmosphère, certaines espèces peuvent être oxydées par le dioxygène ; il faut alors tenir compte de la pression en dioxygène, approximativement constante et égale à $p^0/5$

Application 4

Utilisation du diagramme *E*-pH de l'élément cuivre

1) *Rappeler les équations des droites (a) et (b) délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Donner leur équation avec la convention :* $p_{O_2} = p_{H_2} = 1$ bar. *Les reporter sur le diagramme de l'*application 3.

2) *Discuter de la stabilité des différentes espèces contenant l'élément cuivre en présence d'eau, puis au contact de l'atmosphère.*

Données :

• *Potentiels standard rédox :*

O_2/H_2O : $E^0 = 1{,}23$ V ; H_3O^+/H_2 : $E^0 = 0{,}00$ V.

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

On prendra $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln x = 0{,}060 \log_{10} x$.

1) • Couple H_3O^+ / H_2

La demi-réaction électronique du couple et la formule de Nernst s'écrivent :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- = H_2 + 2\,H_2O$$

$$E(H_3O^+/H_2) = \frac{0{,}060}{2} \cdot \log\left(\frac{h^2}{c^{0\,2}} \cdot \frac{p^0}{p_{H_2}}\right)$$

Avec la convention sur la pression :

$$\mathbf{E(H_3O^+/H_2) = -0{,}060 \cdot pH \ (V)}$$

• Couple O_2 / H_2O

La demi-réaction électronique du couple et la formule de Nernst s'écrivent :

$$O_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- = 6\,H_2O$$

et $E(O_2/H_2O) = 1{,}23 + \frac{0{,}060}{4} \cdot \log\left(\left(\frac{h}{c^0}\right)^4 \cdot \frac{p_{O_2}}{p^0}\right)$

Avec la convention sur la pression :

$$E(O_2 / H_2O) = 1{,}23 - 0{,}060 . pH \quad (V)$$

2) a) Le domaine de stabilité de l'eau a une partie commune avec les domaines (d'existence ou de prédominance) de toutes les espèces cuivrées considérées : Cu, Cu_2O, Cu^{2+} et $Cu(OH)_2$ peuvent exister, de manière stable, au contact d'une solution aqueuse.

Remarque : même les solutions acides (à condition que l'anion soit non oxydant - acide chlorhydrique ; acide sulfurique dilué et froid ; acide acétique - sont incapables d'oxyder le métal en donnant un dégagement de dihydrogène : ***le cuivre est un métal noble****.*

b) Le domaine de prédominance du dioxygène n'a de partie commune qu'avec les domaines (de prédominance ou d'existence) de Cu^{2+} et $Cu(OH)_2$: seules ces deux espèces peuvent exister, de manière stable, dans une solution au contact de l'atmosphère.

Au contact de l'atmosphère, le cuivre métal et Cu_2O peuvent être oxydé par le dioxygène de l'air :

– en milieu acide, l'oxydation du métal provoque le bleuissement de la solution par formation d'ions Cu^{2+} selon la réaction d'équation :

$$1/2\ O_2 + 2\ H_3O^+ + Cu \longrightarrow 3\ H_2O + Cu^{2+}$$

– en milieu neutre ou basique, l'oxydation du métal se déroule selon la réaction d'équation :

$$1/2\ O_2 + H_2O + Cu \longrightarrow Cu(OH)_2\ (s)$$

– l'oxydation de Cu_2O se déroule selon le bilan :

$$Cu(OH)_2\ (s) + 1/2\ O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Cu_2O\ (s)$$

► ***Pour s'entraîner : ex. 10, 11 et 15.***

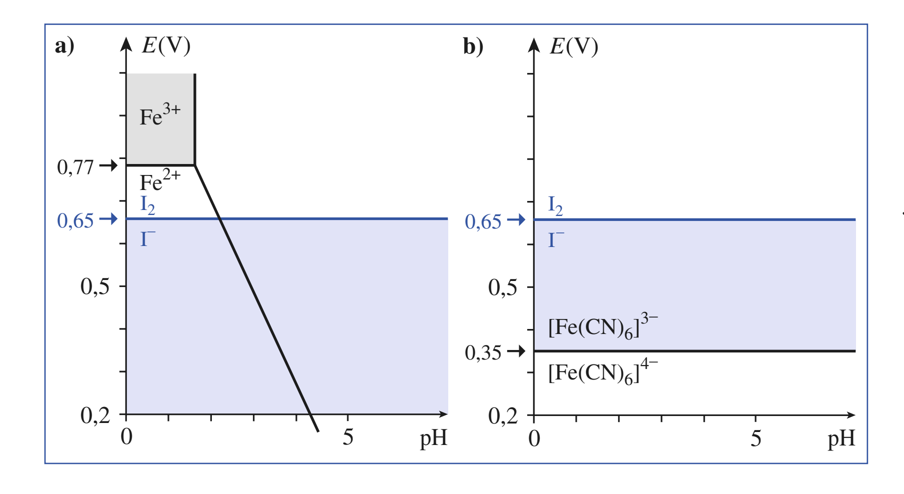
6.3. Limite d'utilisation des diagrammes *E*-pH

Il se peut que les réactions prévues à partir des diagrammes *E*-pH ne soient pas observées, car, dans les conditions de l'expérience, leurs vitesses sont très faibles. L'expérience montre, en effet, que le *blocage cinétique* se rencontre très fréquemment lors des phénomènes d'oxydoréduction.

Exemple : Les solutions aqueuses de permanganate de potassium ou de peroxodisulfate de potassium ou d'ammonium sont métastables à la température ordinaire, car la réaction *naturelle* d'oxydation de l'eau en dioxygène est très lente.

Il se peut aussi que d'autres réactions soient observées, si elles mettent en jeu des espèces qui n'ont pas été prises en compte lors de l'établissement du diagramme. C'est le cas lorsque la solution contient des substances susceptibles de former des complexes ou des précipités.

Exemple : En présence d'ions cyanure CN^-, les propriétés rédox du couple fer (III) / fer (II) sont fortement modifiées par suite des réactions de complexation conduisant aux ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et $[Fe(CN_6]^{4-}$. Ainsi, le fer (III) devient incapable d'oxyder les ions iodure, alors que la réaction est quantitative en l'absence d'ions cyanure (*doc.* 24).



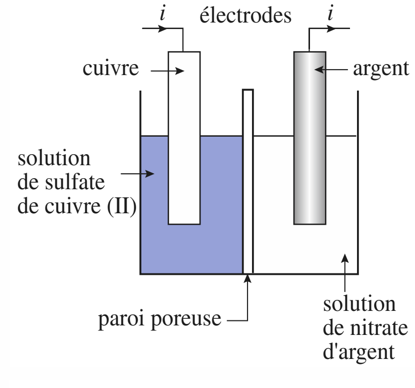
◄ **Doc. 24. a)** *Les domaines de prédominance des ions* Fe^{3+} *et* I^- *sont disjoints : ces deux espèces ne peuvent pas coexister et la solution est le siège de la réaction :*

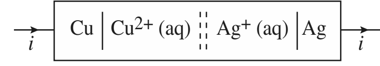
$$2\ Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2$$

b) *La complexation des ions du fer abaisse le potentiel du couple* Fe (III) / Fe(II) *; les ions* $[Fe(CN)_6]^{3-}$ *et* I^- *ont un domaine de prédominance commun ; ils peuvent donc coexister.*

CQFR

CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES





Convention de représentation d'une cellule galvanique

- Une *cellule électrochimique* (ou *cellule galvanique*) est un système constitué par deux électrodes plongeant dans une même solution conductrice ou dans deux solutions en contact électrique grâce à une jonction électrolytique.

Par convention, un courant d'intensité $i > 0$ rentre dans la cellule par l'électrode de gauche et en sort par l'électrode de droite ; le passage du courant dans le circuit est assuré par le déplacement des ions dans la solution et par celui des électrons dans les électrodes et les fils extérieurs. Aux interfaces électrode/solution, il se produit des changements de porteurs de charge.

- Quelle que soit la nature (générateur ou récepteur) de la cellule, **l'électrode d'entrée, siège d'une oxydation, est une anode, celle de sortie, siège d'une réduction, est une cathode**.

- Lorsque le courant d'intensité $i > 0$, traverse la cellule, on observe l'oxydation de Red_2 à l'anode et la réduction de Ox_1 à la cathode.

Le bilan de la réaction rédox résulte d'une combinaison des demi-réactions (1) et (2) telle que le nombre d'électrons perdus par Red_2 soit exactement le même que celui des électrons gagnés par Ox_1 :

$$\alpha\, Ox_1 + \beta\, Red_2 = \gamma Red_1 + \delta\, Ox_2$$

Soit n la quantité d'électrons mise en jeu par cette équation et $\mathcal{A}$ l'affinité chimique du système pour cette réaction. D'après le second principe de la thermodynamique :

$$\mathcal{A} \geqslant n\,.\,F\,.\,(V_C - V_A)$$

soit :

$$\mathcal{A} = n\,.\,F\,.\,(V_C - V_A)_{i=0}$$

Cette relation est vérifiée, quelle que soit la nature (générateur ou récepteur) de la cellule.

On a donc :

$$\mathcal{A} = n\,.\,F\,.\,\mathcal{E} = n\,.\,F\,.\,(E_1 - E_2)$$

Pour une réaction d'équation : $n_2\, Ox_1 + n_1\, Red_2 = n_2\, Red_1 + n_1\, Ox_2$, l'affinité chimique $\mathcal{A}$ et la différence ($E_1 - E_2$) sont toujours de même signe.

CARACTÉRISTIQUES D'UN COUPLE RÉDOX

- Soit le couple rédox Ox_1/Red_1, mettant en jeu n_1 électrons au cours de la demi-réaction électronique de réduction selon :

$$\alpha\, Ox_1 + n_1\, e^- + m_1\, H^+(aq) = \beta\, \mathbf{Red_1} + \mathbf{q_1\, H_2O}$$

- Le potentiel rédox de ce couple peut s'exprimer par la formule de Nernst :

$$E_1 = E_1^0 - \frac{m_1}{n_1}\,.\,\alpha(T)\,.\,\text{pH} + \frac{\alpha(T)}{n_1}\,.\,\log_{10}\frac{(a_{Ox1})^{\alpha}}{(a_{Red1})^{\beta}} \quad \text{avec} \quad \alpha(T) = \frac{R\,.\,T\,.\,\ln 10}{F}$$



L'enthalpie libre standard de la demi-réaction **électronique** de réduction, $\Delta_r\widetilde{G}_1^0$, est reliée à son potentiel standard par :

$$\Delta_r\widetilde{G}_1^0 = -n_1 . F . E_1^0$$

DIAGRAMME POTENTIEL-PH

• *Définition*

Un diagramme potentiel-pH permet de préciser, dans le plan (pH, E), les domaines de prédominance des différentes formes dissoutes et les domaines d'existence d'éventuels précipités correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré.

• *Lecture d'un diagramme E-pH*

L'identification de l'espèce prédominante relative aux différents domaines d'un diagramme découle de la formule de Nernst : la considération de la pente σ des différents segments-frontières permet en effet de préciser la relation existant entre les espèces séparées par cette frontière. D'après $\sigma = -\frac{m}{n} \cdot \alpha(T)$ on peut remarquer que :

• Les verticales correspondent à $n = 0$, c'est-à-dire à des échanges de particules autres que les échanges électroniques : équilibres acido-basiques ou de précipitation. **Quand on traverse une verticale en parcourant le diagramme de la gauche vers la droite, c'est-à-dire dans le sens des pH croissants, le domaine de prédominance de l'acide est à gauche et celui de sa base conjuguée à droite de cette verticale.**

• Les horizontales et les obliques correspondent à $n \neq 0$, c'est-à-dire à des équilibres rédox : le domaine de prédominance de l'oxydant est au-dessus et celui de son réducteur conjugué au-dessous de cette oblique. **Ainsi, quand on parcourt le diagramme de bas en haut, on rencontre l'élément étudié sous des états d'oxydation croissants.**

• *Démarche raisonnée pour l'établissement d'un diagramme*

• Déterminer les espèces prises en compte pour l'établissement du diagramme de l'élément étudié.

• Classer ces espèces par nombre d'oxydation croissant ; en déduire les différents couples à étudier à pH = 0 et écrire, pour chacun d'eux, la demi-équation électronique puis la formule de Nernst correspondante.

• Déterminer, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence ou de prédominance. Utiliser, pour ce faire, les constantes d'équilibre correspondantes : K_a pour les équilibres acido-basiques ; K_s pour les équilibres de solubilité ; constantes de formation β_n pour les équilibres de complexation.

• Établir ensuite, grâce à la formule de Nernst et aux conventions choisies, les variations des potentiels des différents couples en fonction du pH.

• Tracer les droites correspondantes au fur et à mesure de l'établissement de leur équation.

CQFR

• Examiner, ensuite, si chaque degré d'oxydation possède un domaine d'existence ou de prédominance. Pour les états d'oxydation intermédiaires, il faut vérifier que chaque degré est prédominant à la fois par rapport au degré supérieur et au degré inférieur.
Soit un amphotère rédox Y, une espèce appartenant à deux couples rédox et jouant dans l'un le rôle d'oxydant (couple Y/X), et dans l'autre celui de réducteur (couple Z/Y). S'il existe un intervalle de pH tel que $E_{Y/X}$ soit supérieur à $E_{Z/Y}$, les domaines d'existence ou de prédominance de Y sont disjoints : Y se dismute pour donner les espèces X et Z. Il faut alors reprendre l'étude dans l'intervalle de pH correspondant en considérant le nouveau couple rédox Z/X.

• Indiquer enfin, sur le diagramme rectifié, les espèces prédominantes des différents domaines. Il est fréquent de superposer, au diagramme établi, celui de l'eau ; il faut toujours indiquer en légende la valeur de C_{tra} utilisée.

- ***Utilisation des diagrammes E*-pH**

Lorsqu'un système est à l'équilibre, tous les couples rédox présents ont le même potentiel : en conséquence, deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent donc coexister que s'il existe des valeurs de pH pour lesquelles leur potentiel rédox a la même valeur, c'est-à-dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune. Les diagrammes potentiel-pH visualisent les réactions *spontanées* entre espèces d'un système.

- ***Stabilité de la solution aqueuse des espèces***

En superposant le diagramme d'un élément à celui qui correspond à l'eau, on peut déterminer si certaines des espèces considérées peuvent réagir avec l'eau, soit pour l'oxyder (généralement en dioxygène) soit pour la réduire (généralement en dihydrogène).

- ***Stabilité de la solution aqueuse aérée***

Si la solution est au contact de l'atmosphère, certaines espèces peuvent être oxydées par le dioxygène ; il faut alors tenir compte de la pression en dioxygène, approximativement constante et égale à $p^0/5$.

DIAGRAMME DE L'ÉLÉMENT FER

Ce diagramme met en évidence les propriétés suivantes :

- Les solutions aqueuses oxydent le fer à l'état de fer (II) en donnant un dégagement de dihydrogène.
- En présence de dioxygène, le fer peut être oxydé en fer (III). La nature du produit obtenu (Fe^{3+} ou $Fe(OH)_3$) dépend du pH et de la concentration de tracé C_{tra}.

Exercices

*Les données nécessaires à la résolution des différents exercices (masses molaires atomiques, potentiels standard) sont à rechercher dans le tableau périodique et dans l'*annexe. *En général, la température est de 25 °C et on prendra :*

$$\alpha(T) = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 10 = 0{,}06 \text{ V } \textit{ou } 0{,}059 \text{ V}$$

selon la précision demandée.

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS



Utilisation des nombres d'oxydation

1) Équilibrer les équations puis analyser, en utilisant les n.o., les réactions correspondantes : quelles sont les réactions rédox ?

a) $Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow Cu + SO_2$

b) $Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI$

c) $2\ NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$

d) $CO_2 + C \longrightarrow CO$

e) $Fe^{3+} + I^- \longrightarrow Fe^{2+} + I_2$

f) $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + HO^-$

2) Déterminer, grâce aux n.o., le nombre d'électrons mis en jeu dans les demi-réactions des couples suivants, puis écrire les demi-équations correspondantes :

a) NO_3^- / NH_3 ; **b)** PbO_2 / Pb^{2+} ; **c)** SO_4^{2-} / H_2S ; **d)** O_2 / H_2O_2 .

3) Écrire les formules de Nernst correspondant aux différents couples de la question **2)**.



Formule de Nernst

Calculer le potentiel que prend, par rapport à une électrode à hydrogène standard (E.H.S.), une électrode :

a) d'argent, dans une solution de nitrate d'argent à $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$;

b) de fer, dans une solution de sel de Mohr à $0{,}25\ mol \cdot L^{-1}$;

c) de cuivre, dans une solution de sulfate de cuivre (II) à $1{,}0\ mmol \cdot L^{-1}$;

d) de platine, dans une solution contenant $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ de sulfate de fer (II) et $0{,}20\ mol \cdot L^{-1}$ de sulfate de fer (III) ;

e) de platine platiné, dans une solution de chlorure de potassium à $0{,}50\ mol \cdot L^{-1}$, sous une pression de dichlore de 2,5 bar.

Le sel de Mohr a pour formule : $(NH_4)_2\ Fe(SO_4)_2$, $6\ H_2O$.



Calcul de constantes d'équilibre rédox à partir de E^0

Calculer les constantes d'équilibre des réactions rédox suivantes ; conclure : **SOS**

a) le métal argent et l'acide nitrique ;

b) le métal argent et l'ion cuivre (II) ;

c) le métal cuivre et l'acide chlorhydrique ;

d) l'ion cuivre (II) et l'ion fer (II) ;

e) l'ion permanganate et le métal fer.

SOS : *Écrire, dans chaque cas, l'équation ayant les coefficients stœchiométriques entiers les plus simples.*



Dismutation à partir de E^0

1) Étudier la dismutation éventuelle, à pH = 0 , d'une solution de chlorure de cobalt (II) à $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$. Calculer la composition à l'équilibre.

2) Étudier la dismutation éventuelle d'une solution de chlorate de sodium, $Na^+ + ClO_3^-$ à $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$. Calculer la composition à l'équilibre en supposant qu'un excès d'acide sulfurique maintient le pH constant et égal à 0.

Données :

$E^0(Co^{2+} / Co) = -0{,}29$ V ; $E^0(Co^{3+} / Co^{2+}) = +1{,}80$ V ;

$E^0(ClO_4^- / ClO_3^-) = +1{,}19$ V ; $E^0(ClO_3^- / HClO) = 1{,}43$ V .



Domaines de prédominance et d'existence

1) L'hydroxyde de chrome (III), $Cr(OH)_3$ est amphotère et peu soluble dans l'eau ; il participe aux deux équilibres :

$Cr(OH)_3(s) = Cr^{3+} + 3\ HO^-$ avec $pK_s = 30{,}0$;

$Cr(OH)_3(s) + HO^- = [Cr(OH)_4]^-$ avec $pK = 0{,}4$.

Quel est le domaine d'existence de $Cr(OH)_3(s)$ dans une solution de nitrate de chrome (III) à $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$?

Quel est le domaine de prédominance de l'ion chrome (III) Cr^{3+} ? Quel est celui de l'ion tétrahydroxochromate (III) $[Cr(OH)_4]^-$?

2) Exprimer, en fonction du pH, la concentration en ions chrome (III) Cr^{3+} dans la solution précédente.



Calcul de E^0 à partir d'autres E^0

1) Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{3+} / Fe.

2) Déterminer le potentiel standard du couple NO_3^- / NO.

3) Déterminer le potentiel standard du couple $ClO_4^- / HClO$.

Données :

$E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0{,}77$ V ; $E^0(Fe^{2+} / Fe) = -0{,}44$ V ;

$E^0(HNO_2 / NO) = +0{,}98$ V ; $E^0(NO_3^- / HNO_2) = +0{,}94$ V ;

$E^0(ClO_4^-) / ClO_3^-) = +1{,}19$ V ; $E^0(ClO_3^- / HClO) = 1{,}43$ V .



Calcul de E^0 à partir de $\Delta_r G^0$

Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} en milieu cyanure sachant que Fe^{3+} et Fe^{2+} forment tous deux des composés hexacyanés, dont les constantes globales de formation β_6 sont respectivement 10^{31} et 10^{24} :

1) en utilisant la relation entre potentiel standard et enthalpie libre ;

2) en utilisant la continuité du potentiel.



Potentiel standard apparent $E^{0*} = f(pH)$

1) On considère le couple : $Mg^{2+}/Mg(s)$, (s) indiquant qu'il s'agit d'un constituant à l'état solide.

À 298 K, $E^0(Mg^{2+}/Mg) = -2{,}37$ V. Le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ est tel que $pK_s = 11{,}0$.

a) Déterminer le potentiel standard du couple $Mg(OH)_2/Mg(s)$.

b) En déduire l'expression de E^{0*}, *potentiel standard apparent*, du couple Mg (II) / Mg (0) en fonction du pH. Tracer la courbe correspondante.

2) On considère le couple : S/H_2S dont le potentiel standard est, à 298 K, égal à 0,14 V. Les constantes d'acidité de H_2S correspondent à pK_{a1} et pK_{a2}, respectivement égales à 7,0 et 13,8.

a) Déterminer les intervalles de pH correspondant aux domaines de prédominance des diverses formes du soufre (– II).

b) Écrire la formule de Nernst pour le couple S/H_2S et en déduire les potentiels standard des couples S/HS^- et S/S^{2-}. En déduire l'expression du *potentiel standard apparent* du couple S (0) / S(– II) en fonction du pH. Tracer la courbe correspondante.

Données : Le *potentiel standard apparent d'un couple* est le potentiel de ce couple quand toutes les activités des participants sont égales à l'unité, à l'exception de celle de l'ion H_3O^+.



Établissement du diagramme $E = f(pH)$ de l'élément cérium

Établir le diagramme $E = f(pH)$ de l'élément cérium pour une concentration de tracé égale à 10 mmol . L^{-1}.

Données :

$E^0(Ce^{3+}/Ce) = -2{,}33$ V ; $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1{,}74$ V ;

$Ce(OH)_3(s)$: $pK_{s1} = 21$; $Ce(OH)_4(s)$: $pK_{s2} = 50$.



Lecture du diagramme $E = f(pH)$ de l'élément mercure

Le document ci-après représente le diagramme $E = f(pH)$ de l'élément mercure à 25 °C. Il est tracé avec les conventions suivantes.

• La concentration totale *en atomes de mercure* dissous, C_{tra}, est égale à 10 mmol . L^{-1} en l'absence de phase condensée ;

• la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des *concentrations en atomes* de mercure ;

• en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : mercure métal Hg (liquide pur), oxyde de mercure (II) HgO (solide pur), ion mercure (II) Hg^{2+} (en solution) et ion mercure (I) Hg_2^{2+}(en solution) ;

• en prenant $(RT/F) . \ln 10 = 0{,}060$ V.

1) Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit du domaine de stabilité ou de prédominance de l'espèce considérée.

Par la suite, une espèce chimique sera désignée, dans le texte, par la lettre de son domaine.

2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard E_1^0 et E_2^0 des couples Hg (II) / Hg (I) et Hg (II) / Hg (0).

3) Écrire l'équation de la réaction $A \longrightarrow D$ et déterminer le produit de solubilité correspondant.

4) Quelles sont les pentes des segments 4 et 5 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.

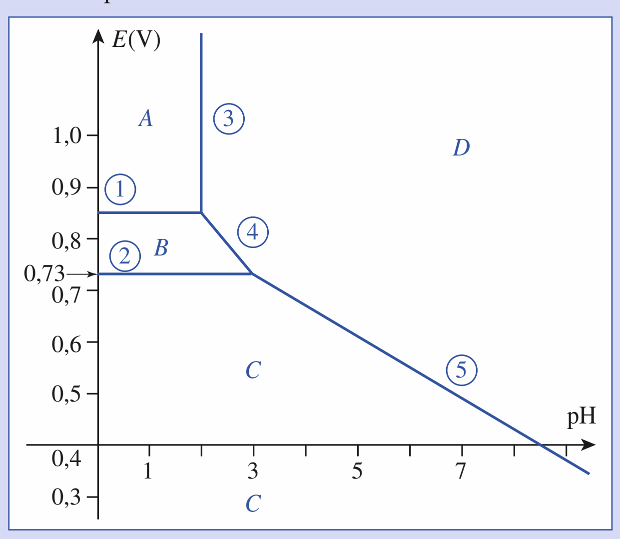
5) Équilibrer l'équation rédox : $B = C + D$. Calculer, à l'aide du diagramme, sa constante K^0 d'équilibre.

6) Représenter les droites Δ et Δ' limitant le domaine de stabilité de l'eau avec les conventions $p(H_2) = p(O_2) = p^0$.

a) Le métal mercure est-il attaqué par un acide fort à anion non oxydant comme l'acide sulfurique dilué ?

b) Existe-t-il une espèce pouvant oxyder l'eau ?

c) Quelles sont les espèces susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air ? Écrire les réactions d'oxydation éventuelles à pH = 5.

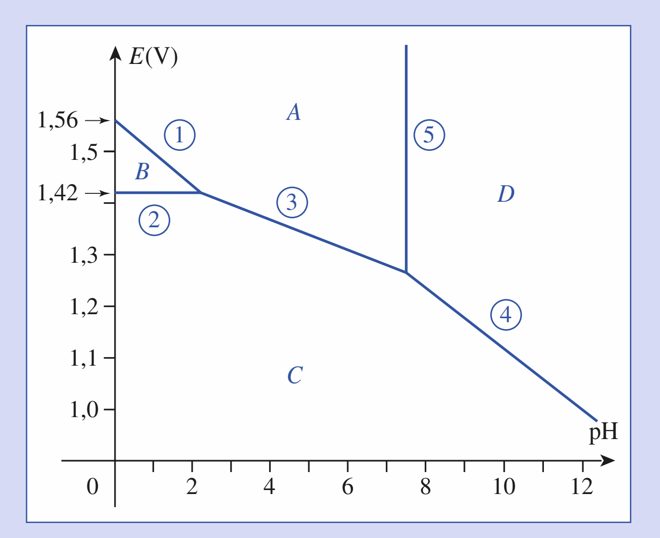


11 Lecture du diagramme $E = f(pH)$ de l'élément chlore

Le document ci-après représente le diagramme $E = f(pH)$ de l'élément chlore à 25 °C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

• la concentration totale en atomes de chlore dans la phase aqueuse, C_{tra}, est égale à 0,10 mol . L^{-1} ;

• la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations *en atomes* de chlore ;
• en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : dichlore Cl_2 *en solution*, acide hypochloreux HClO, ion hypochlorite ClO^- et ion chlorure Cl^- ;
• en prenant $(R.T/F).\ln 10 = 0{,}060$ V.



1) Identifier chacun des domaines repérés de *A* à *D* ; préciser le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacun d'eux.

Par la suite, une espèce chimique sera désignée, dans le texte, par la lettre de son domaine.

2) Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E_1^0 et E_2^0 des couples A/B et B/C. En déduire celui du couple A/C.

3) Écrire l'équation de la réaction $A \longrightarrow D$ et déterminer la constante d'équilibre correspondante.

4) Quelles sont les pentes des segments ①, ③ et ④ ? Vérifier la concordance avec le diagramme.

5) Équilibrer l'équation rédox : $B = A + C$. Calculer, à l'aide des potentiels standard, sa constante d'équilibre *K*.

6) L'eau de Javel est un mélange – supposé équimolaire – de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

a) Quel est son pH pour $C_{tra} = 0{,}10$ mol.L^{-1} ? Quel est le potentiel rédox du système ?

b) Il est fortement déconseillé d'acidifier la solution : justifier cette remarque en décrivant ce qui se passerait lors de l'ajout d'un excès d'acide fort.

c) Quand on ajoute de l'eau de Javel dans une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation en superposant les diagrammes *E*-pH des éléments fer et chlore. Écrire l'équation de la réaction.



Diagramme potentiel-pH du tungstène

Tous les solides sont considérés comme non miscibles les uns aux autres ; ils peuvent constituer une couche étanche à la surface du métal. On considère les espèces W (s), WO_2 (s), W_2O_5 (s), WO_3 (s) et WO_4^{2-}.
On donne les potentiels standard des couples suivants à pH = 0 et à *T* = 298 K.

(1)	$WO_{2(s)}$ / $W_{(s)}$	$E_1^0 = -0{,}119$ V
(2)	$W_2O_{5(s)}$ / $WO_{2(s)}$	$E_2^0 = -0{,}031$ V
(3)	$WO_{3(s)}$ / $W_2O_{5(s)}$	$E_3^0 = -0{,}029$ V
(5)	$O_2(g)$ / (H_2O)	$E_5^0 = 1{,}230$ V

$2{,}3\,\frac{RT}{F} \approx 0{,}060$; $M(W) = 183$ g.mol^{-1}.

La constante de l'équilibre **(4)** :

$WO_3\,(s) + H_2O = WO_4^{2-} + 2\,H^+$ est $K_4 = 10^{-14{,}05}$.

1) Déterminer les nombres (degrés) d'oxydation du tungstène dans chacun de ses composés engagés dans l'équilibre (4).

2) Écrire les demi-équations électroniques des trois couples Ox / Red **(1)**, **(2)** et **(3)** et les expressions des formules de Nernst correspondantes.

3) Exprimer la relation imposée par l'équilibre **(4)** (relation de Gulberg et Waage ou loi d'action des masses).

4) On considère que le tungstène est oxydé dès que sa concentration en solution atteint la valeur de 10^{-6} mol.L^{-1}.
Déterminer le domaine de pH où existe l'oxyde WO_3 (s) en équilibre avec une solution à 10^{-6} mol.L^{-1} au moins d'ions tungstate WO_4^{2-}.

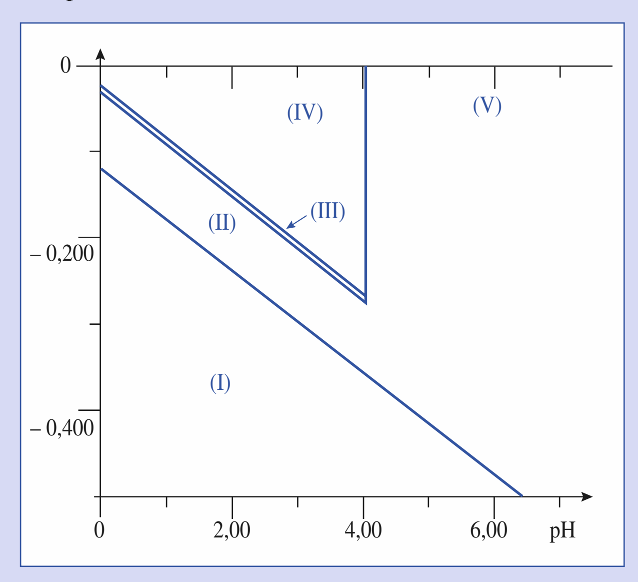
5) Sur le diagramme inachevé page suivante les domaines sont numérotés de (I) à (V). Attribuer, en justifiant le choix, chacun de ces domaines à une espèce (le domaine III est compris entre deux droites parallèles très proches l'une de l'autre).

6) Écrire les demi-équations correspondant aux couples **(8)** WO_4^{2-} / WO_2 (s) et **(9)** WO_4^{2-} / W (s).

7) Donner l'expression littérale du potentiel de Nernst associé à chacun de ces couples E_8 et E_9. En déduire la valeur du coefficient directeur de la frontière correspondante et la tracer sur le diagramme. Que peut-on en conclure quant au comportement du dioxyde de tungstène en milieu neutre ou faiblement acide ?
(Une frontière correspondant au couple WO_4^{2-} / W_2O_5 (s) a un domaine très restreint.)

8) Selon des critères purement thermodynamiques, quel est le comportement prévisible du tungstène au contact d'une solution acide, neutre ou basique ? Ce comportement est-il *a priori* modifié si l'on aère vigoureusement la solution.

En pratique, le tungstène est à peu près inoxydable en milieu aqueux et en l'absence d'oxydants très puissants. Comment interpréter cette observation ?



(D'après Concours Centrale Supélec 2003.*)*

13 Stabilité de l'eau

1) Tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ pour les couples rédox de l'eau dans le cas où $C_{tra} = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$ et $p_{tra} = 1{,}0$ bar .

• Potentiels standard d'oxydoréduction :
H_3O^+/H_2 : $E^0 = 0{,}00$ V ; O_2/H_2O : $E^0 = 1{,}23$ V ;
O_3/H_2O : $E^0 = 1{,}50$ V ; H_2O_2/H_2O : $E^0 = 1{,}78$ V.

• Équilibre : $H_2O_2 = HO_2^- + H^+$, $\text{p}K_a = 11{,}63$.

2) Le diagramme est divisé en diverses zones ; préciser la signification de chacune d'elles en déterminant, en particulier, le domaine de stabilité de l'eau.

Indiquer dans quelles conditions de pH ou de potentiel il est possible d'oxyder ou de réduire l'eau.

3) On donne les potentiels standard d'oxydoréduction des couples suivants :

NiO_2/Ni_2O_3 : $E^0 = 1{,}44$ V ; F_2/F^- : $E^0 = 2{,}87$ V ;
Na^+/Na : $E^0 = -2{,}71$ V.

Décrire l'évolution de ces couples rédox en présence d'eau.



14 Stabilité des solutions aqueuses d'hypochlorite

1) Le potentiel d'oxydoréduction (en V) du système oxydo-réducteur ClO^-/Cl^- est donné par l'expression :

$$E_{ClO^-/Cl^-} = 1{,}67 - 0{,}06 . \text{pH} + \frac{0{,}06}{2} . \log \frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}$$

a) Écrire l'équilibre d'oxydoréduction correspondant à ce système. Porter, sur le diagramme $E = f(\text{pH})$ des différents équilibres d'oxydoréduction de l'eau, la courbe représentative des variations $E(ClO^-/Cl^-)$.

Discuter la stabilité des anions hypochlorite ClO^- en solution aqueuse.

b) Calculer la constante d'équilibre de la réaction :

$$ClO^- \longrightarrow Cl^- + 1/2\ O_2$$

Quelle conclusion peut-on en tirer ?

2) En fait, sauf en présence de catalyseurs (MnO_2, NiO_2, CoO_2) ou sous l'action de la lumière, l'eau réagit très lentement sur les ions hypochlorite.

a) Indiquer tout d'abord, quels sont les oxydes de cobalt qui réagissent avec l'eau (pour des solutions dont le pH est tel que $7 < \text{pH} < 14$).

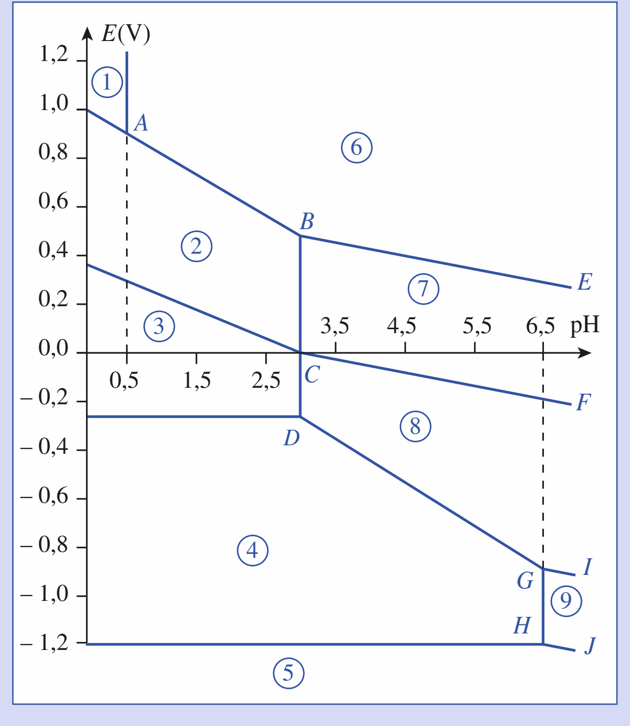
b) Prévoir l'évolution d'une solution d'hypochlorite mise en présence d'oxyde de cobalt CoO. Montrer le rôle catalytique joué par CoO_2.

Données :

$E^0(CoO_2/Co_2O_3) = 1{,}48$ V ; $E^0(Co_2O_3/Co_3O_4) = 1{,}02$ V ;
$E^0(Co_3O_4/CoO) = 0{,}78$ V ; $E^0(CoO_2/Co_2O_3) = 1{,}48$ V .



15 *Lecture des diagrammes $E = f(\text{pH})$ et utilisation



Pour étudier quelques propriétés du vanadium et de ses dérivés, on dispose du diagramme simplifié suivant, tracé en milieu acide : potentiel $E = f(\text{pH})$ du vanadium, V(s), associé aux

espèces solubles dans l'eau : V^{2+}, V^{3+}, VO_2^+ et VO^{2+} (chacune à la concentration de 0,1 mol.L^{-1}) et à leurs hydroxydes solides, repérés respectivement par (I), (II), (III) et (IV).

couple	VO_2^+/VO^{2+}	VO^{2+}/V^{3+}	V^{3+}/V^{2+}	$V^{2+}/V(s)$	$O_2(g)/H_2O$
E^0(V)	1,00	0,36	– 0,25	– 1,18	+ 1,23

1) Donner les formules des hydroxydes (I), (II), (III) et (IV). Compléter (en justifiant) le diagramme fourni, en faisant figurer chaque espèce dans son domaine de prédominance. Calculer les ordonnées des points A, B, C et G ; vérifier sur le graphe. Montrer que les droites BE, CF, GI et HJ sont parallèles.

2) On constate que l'hydroxyde correspondant à l'ion le plus oxydé est rouge brique.

a) Calculer son produit de solubilité K_s, ainsi que celui des trois autres hydroxydes.

b) On élève progressivement, à $pH = 2,0$, le potentiel d'une solution d'ions V^{2+}. À partir de quel potentiel voit-on apparaître le précipité rouge brique ?

3) Les oxydes du vanadium (V_2O_x), correspondant aux hydroxydes (I), (II), (III) et (IV), occupent pratiquement les mêmes domaines que ceux-ci. Donner les formules (V_2O_x) des quatre oxydes : (I'), (II'), (III') et (IV'). Quel est le plus stable en présence d'eau ?

4) D'après le diagramme E-pH, le vanadium est-il un métal « noble » ? Comment expliquer la quasi absence de réaction du vanadium aussi bien vis-à-vis de l'eau que vis-à-vis d'acide chlorhydrique dilué ?

5) L'hydroxyde correspondant à l'ion V^{2+} réagit directement sur l'eau. Pourquoi ? Selon quelle réaction ? Trouve-t-on cet hydroxyde dans la nature ?

(D'après Concours Centrale Supélec MP.)

UTILISATION DES ACQUIS

16 **$E = f$(pH) de l'élément azote

On se propose, dans un premier temps, de tracer un diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en solution aqueuse, en se limitant aux trois substances : acide nitrique HNO_3, acide nitreux HNO_2 et monoxyde d'azote NO, ainsi qu'aux anions NO_3^- et NO_2^-. Ce diagramme sera ensuite utilisé pour l'étude de quelques réactions chimiques. On donne les potentiels standard, à $pH = 0$, des deux couples rédox suivants :

NO_3^-/HNO_2 : $E^0 = +0,94$ V ; HNO_2/NO : $E^0 = +0,99$ V.

Pour l'acide nitreux, $pK_a = 3,3$.

Le diagramme potentiel-pH du système sera d'abord tracé d'un point de vue théorique : la frontière qui sépare deux domaines de prédominance correspondra, pour les espèces en solution, à une concentration d'une mole par litre et pour les gaz à la pression de référence de 1,00 bar. Ce diagramme théorique sera tracé pour $-2 < pH < 12$.

1) On étudie d'abord le domaine où $pH < 3,3$.

a) Justifier le choix de cette coupure.

b) Écrire les demi-équations rédox des deux couples cités plus haut. En déduire les espèces prédominantes dans ce domaine.

c) Écrire les équations de Nernst associées aux deux couples considérés. Donner les équations des droites D_1 et D_2 correspondantes ainsi que les coordonnées de leur point d'intersection A.

d) Tracer le diagramme potentiel-pH en prenant en abscisse 1 cm par unité de pH et en ordonnée 1 cm pour 0,1 V.

e) Établir les domaines de prédominance des espèces. Que peut-on en déduire pour la stabilité thermodynamique de l'une d'entre elles ?

2) Reprendre une étude similaire pour le domaine où $pH > 3,3$ et compléter le diagramme.

3) À partir du diagramme théorique complet, représenter explicitement les frontières qui séparent les domaines de prédominance des espèces *thermodynamiquement stables*.

4) a) Pour des solutions rencontrées au laboratoire, quel est le domaine de pH accessible pratiquement ?

b) Sachant que le potentiel normal du couple Cu^{2+}/Cu est égal à + 0,34 V, prévoir le ou les résultats de l'action de l'acide nitrique sur le cuivre.

c) Dans une autre expérience, on prend une solution aqueuse molaire de nitrite de sodium, $NaNO_2$ que l'on acidifie progressivement par de l'acide sulfurique concentré. Qu'observe-t-on ?

17 $E = f$(pH) de l'hydrazine ; application à une pile

1) Quels sont les degrés d'oxydation de l'azote dans la molécule d'ammoniac et dans la molécule d'hydrazine N_2H_4 ? En déduire les propriétés oxydoréductrices de ces deux substances.

2) L'hydrazine est une dibase soluble dans l'eau ; on étudie les propriétés de sa solution aqueuse à 298 K.

a) À partir des données de l'énoncé, indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.

b) Écrire les équations des réactions d'oxydation en diazote dans les différents domaines de prédominance.

c) En déduire, dans chaque domaine, l'expression du *potentiel standard apparent* E^{*0} correspondant, en fonction du pH.

(On rappelle que les valeurs de E^{*0} sont établies pour $p(N_2) = 1$ bar et une concentration de l'espèce, prédominante dans chaque domaine de pH, égale à 1 mol.L^{-1}.)

d) À l'aide des résultats précédents, tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'hydrazine, en précisant les espèces majoritaires dans chaque région du diagramme.

e) Ajouter la droite $E = f(\text{pH})$ correspondant au potentiel standard apparent d'oxydation de l'eau.

3) Dans certaines piles à combustible, on utilise l'hydrazine comme combustible et le dioxygène comme comburant ; l'électrolyte est de la potasse (KOH) concentrée, les électrodes sont des électrodes inattaquables en platine.

a) Quelles sont les propriétés oxydoréductrices d'un combustible et d'un comburant ?

b) Préciser la chaîne de conducteurs de cette pile à combustible. Pourquoi utilise-t-on la potasse concentrée comme électrolyte ? On pourra s'aider du diagramme tracé dans la question précédente.

c) Écrire les équations des réactions aux électrodes et la réaction globale de la pile. En déduire la f.é.m. standard de la pile, en se souvenant que l'on est en milieu potasse concentrée, ainsi que le $\Delta_r G^0$ de la réaction globale de la pile.

d) Déterminer l'efficacité de cette pile à combustible sachant que, par définition, l'efficacité ε est le rapport de l'enthalpie libre de réaction sur l'enthalpie de la réaction globale (enthalpie que l'on pourra assimiler à l'enthalpie standard).

e) On veut conférer à cette pile une autonomie de 15 kWh. Quel volume minimum d'hydrazine liquide à 298 K doit-on utiliser pour restituer cette énergie ?

Même question pour le dioxygène sachant que ce gaz est stocké à 298 K sous une pression de 150 bar. On admettra que le dioxygène se comporte comme un gaz parfait.

Données à 298 K *:*

• Masses volumiques : $H_2O(\ell)$: $\rho = 1{,}00\ \text{g.cm}^{-3}$; $N_2H_4(\ell)$: $\rho = 1{,}01\ \text{g.cm}^{-3}$.

• Propriétés acido-basiques de l'hydrazine en solution aqueuse *:*

$N_2H_6^{2+}/N_2H_5^+$: $pK_{a2} = 0{,}3$; $N_2H_5^+ / N_2H_4$: $pK_{a1} = 7{,}9$.

• Potentiels standard *:*

$N_2 / N_2H_5^+$: $E^0 = -0{,}20$ V (extrapolée à pH = 0) ;
O_2 / H_2O : $E^0 = 1{,}23$ V à pH = 0.



18 *Diagramme $E^{0*} = f(\text{pSCN})$ des systèmes du mercure

On rappelle que le mercure forme une phase liquide pure, donc non miscible à toute solution aqueuse.

On considérera dans ce problème les trois degrés d'oxydation de l'élément mercure :

• n.o. 0 : $Hg(\ell)$ mercure liquide non miscible à l'eau ;

• n.o. I : espèces contenant l'ion mercure (I) Hg_2^{2+} ;

• n.o. II : espèces contenant l'ion mercure (II) Hg^{2+}.

1) Les ions mercure (II) Hg^{2+} forment, avec les ions thiocyanate SCN^-, deux complexes solubles $[Hg(SCN)_2]$ et $[Hg(SCN)_4]^{2-}$. On donne les constantes β de formation globale de ces complexes SCN^- :

$$Hg^{2+} + 2\,SCN^- \longrightarrow [Hg(SCN)_2] \qquad \beta_2 = 10^{16,9}$$

$$Hg^{2+} + 4\,SCN^- \longrightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-} \qquad \beta_4 = 10^{21,7}$$

a) Donner les noms de ces complexes.

b) Déterminer, sur un axe gradué en pSCN, les domaines de prédominance des trois espèces mentionnées ci-dessus.

c) Dans un bécher, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate de mercure (II) à 0,05 mol.L^{-1}, puis 50 mL d'une solution aqueuse de thiocyanate de potassium à 1 mol.L^{-1}. Ces deux sels sont solubles dans l'eau et entièrement dissociés en ions. Calculer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre dans le bécher.

2) Les ions thiocyanate SCN^- forment, avec les ions mercure (I) Hg_2^{2+}, le thiocyanate mercure (I) $Hg_2(SCN)_2$, sel peu soluble, de produit de solubilité $K_s = 10^{-19,7}$. On dispose d'une solution aqueuse molaire de nitrate de mercure (I) (sel soluble et entièrement dissocié dans l'eau) à laquelle on ajoute, sans variation de volume, du thiocyanate de potassium solide.

a) À partir de quelle concentration en ion thiocyanate observe-t-on la précipitation du thiocyanate de mercure (I) ?

b) Déterminer, sur un axe gradué en pSCN, le domaine de stabilité de ce précipité.

3) On donne le diagramme $E^0 = f(\text{pSCN})$ des systèmes du mercure faisant intervenir les espèces suivantes :

Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, $[Hg(SCN)_2]$ et $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, espèces solubles ; $Hg_2(SCN)_2$, espèce solide et Hg, en phase liquide pure.

Les équations des droites limitant les domaines de prédominance d'espèces solubles ont été calculées pour des concentrations à 1,0 mol.L^{-1} de ces dites espèces.

a) Donner la correspondance entre les différentes espèces mentionnées ci-dessus et les lettres *A* et *F*.

b) Donner les demi-équations rédox des couples correspondant à chacun des tracés numérotés de 1 à 7 ; en déduire les pentes de ces tracés et vérifier la concordance avec le diagramme.

4) a) Donner l'équation de la réaction de dismutation du thiocyanate de mercure (I) en présence d'un large excès d'ions thiocyanate.

b) Déterminer la constante *K* d'équilibre de cette réaction par simple lecture du diagramme.

c) On introduit, à 25 °C, 10 mmol de thiocyanate de mercure (I) solide $Hg_2(SCN)_2$ dans 100 mL d'eau.

α) Quelle quantité minimum de thiocyanate de potassium solide faut-il y dissoudre pour observer la dissolution totale du thiocyanate de mercure (I) ?

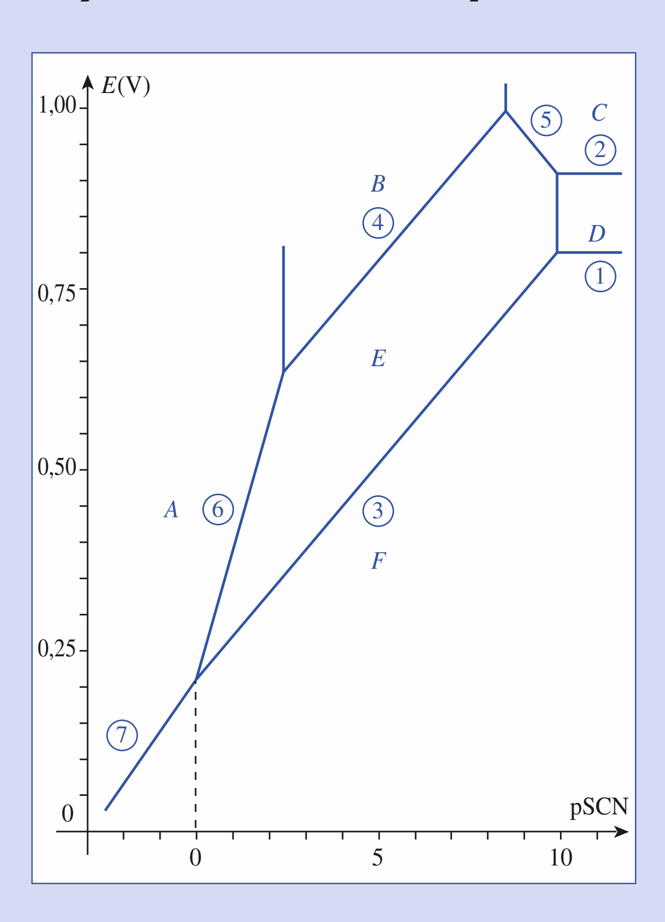
β) Quel est alors le potentiel d'une électrode de platine plongée dans la solution à l'équilibre ?

Données :

• On pose : $pSCN = -\log([SCN^-] / c^0)$;

• $(RT/F) . \ln 10 = 0{,}060$ volt, à 25 °C ; $F = 96{,}50\ kC . mol^{-1}$.

• $Hg_2^{2+} / Hg(\ell)$: $E^0 = +0{,}80$ V ; Hg^{2+} / Hg_2^{2+} : $E^0 = 0{,}91$ V.



EXERCICE EN RELATION AVEC LES TRAVAUX PRATIQUES



Dosage du dioxygène dissous

L'eau a la propriété de dissoudre de nombreux gaz, en particulier le dioxygène qui est vital pour bien des organismes vivants et qui, de plus, contribue au phénomène d'auto-épuration des milieux aquatiques en cas de pollution.

A) Diagramme potentiel-pH

Le diagramme partiel potentiel-pH (figure page suivante) est limité, aux degrés d'oxydation 0, II et III du manganèse. Il est tracé à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes $C = 0{,}010\ mol . L^{-1}$.

Les espèces prises en compte sont :

• degré d'oxydation 0 : Mn (s)

• degré d'oxydation (II) : l'ion Mn^{2+} et l'hydroxyde $Mn(OH)_2$ (s) ;

• degré d'oxydation (III) : l'ion Mn^{3+} et l'hydroxyde $Mn(OH)_3$ (s) (qui correspond à l'oxyde Mn_2O_3 hydraté).

1) a) Reproduire succinctement le diagramme et y préciser les domaines de prédominance des espèces en solution et les domaines d'existence de chacun des précipités.

b) Calculer le pH de début de précipitation de $Mn(OH)_2$ (s) pour une solution d'ions Mn^{2+} de concentration : $0{,}010\ mol . L^{-1}$.

c) Calculer le pH de début de précipitation de $Mn(OH)_3$ (s) pour une solution d'ions Mn^{3+} de concentration : $0{,}010\ mol . L^{-1}$.

d) Retrouver les pentes des droites *AB* et *BC* du diagramme à l'aide des demi-équations rédox.

2) En choisissant à la frontière des activités unitaires pour toutes les espèces sauf celle de H^+, représenter, sur le diagramme, les droites correspondant aux couples :

a) O_2 (aq) / H_2O ; **b)** I_2 / I^-.

B) Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

On remplit d'eau un erlenmeyer de 150 cm^3 et on y ajoute 3 g de $MnCl_2$ (s) qui est très soluble dans l'eau, ainsi que quelques pastilles de soude. On bouche l'erlenmeyer au ras du ménisque et on agite énergiquement.

1) a) Écrire l'équation de l'action de la soude sur le chlorure de manganèse (II).

b) Écrire l'équation de l'action du dioxygène dissous sur le précipité obtenu (réaction lente).

c) Justifier la basicité du milieu réactionnel à l'aide du diagramme potentiel-pH.

Après passage en milieu acide (pH =1), on ajoute 4 g d'iodure de potassium.

2) Écrire l'équation de l'action de l'acide, puis celle correspondant à l'action des ions I^-.

Pourquoi faut-il passer en milieu acide ? Quelle est alors la couleur de la solution ?

On prélève un volume $V = 50\ cm^3$ de solution ; on y dose le diiode apparu par du thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration en ions thiosulfate égale à $0{,}05\ mol . L^{-1}$.

On observe l'équivalence pour un volume $V_e = 5\ cm^3$ de réactif titrant versé.

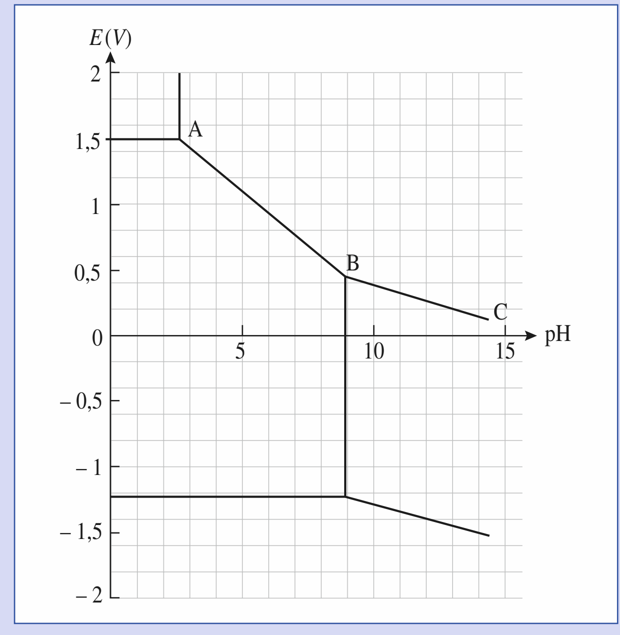


Diagramme potentiel-pH *du manganèse à* 298 K.
(concentration totale en espèces dissoutes de 0,010 mol . L^{-1}*)*

3) a) Écrire les deux demi-équations rédox, en déduire la réaction du dosage et vérifier qu'elle est quantitative en calculant sa constante à 298 K.

b) Faire un schéma décrivant ce dernier dosage. Comment repère-t-on l'équivalence? Quel indicateur permet de rendre ce dosage plus sensible ?

4) En déduire la concentration en mol . L^{-1} de dioxygène dissous dans l'eau initiale.

5) Est-il nécessaire que les masses de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium soient connues avec précision ? Comment vérifier expérimentalement la validité de ce dosage ?

Données :

• Constante d'acidité (à 298 K) :
H_2SO_4 : Première acidité forte ; deuxième acidité : $K_a = 10^{-2}$.
Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

• Produit de solubilité (à 298 K) :
$Mn(OH)_2$: $pK_{s1} = 12{,}7$; $Mn(OH)_3$: $pK_{s2} = 35{,}7$.

• Potentiels standard d'oxydoréduction (à 298 K) :
$E^0(Mn^{2+} / Mn) = -1{,}17$ V ;
$E^0 (H^+ / H_2) = 0$ V ;
$E^0 (I_2 / I^-) = 0{,}62$ V ;
$E^0 (O_2 (d) / H_2O) = 1{,}23$ V (d : dissous) ;
$E^0 (Mn^{3+} / Mn^{2+}) = 1{,}50$ V ;
$E^0 (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0{,}08$ V ;
Constante de Faraday : $F = 96{,}5$ kC . mol^{-1}.



Courbes intensité-potentiel. Applications

OBJECTIFS

Classes de MP-MP*

■ Connaître les conventions relatives aux courbes intensité-potentiel.

■ Savoir utiliser ces courbes pour interpréter les réactions d'oxydoréduction et l'électrolyse.

■ Savoir utiliser les diagrammes potentiel-pH et les courbes intensité-potentiel pour interpréter la corrosion humide du zinc et du fer et pour analyser les méthodes de protection (galvanisation, anodes sacrificielles, électrozingage).

Classes de PT-PT*

■ Connaître les conventions relatives aux courbes intensité - potentiel.

■ Savoir utiliser ces courbes pour interpréter les réactions d'oxydoréduction et l'électrolyse.

■ Savoir utiliser les diagrammes potentiel-pH et les courbes intensité - potentiel pour interpréter l'hydrométallurgie du zinc.

PRÉREQUIS

■ Notion de vitesse de réaction ; facteurs cinétiques (*cf.* 1*re année*).

■ Relation de Nernst ; diagrammes potentiel-pH (*cf.* 1*re année*).



Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, l'utilisation des potentiels rédox et des diagrammes E-pH et E-pL correspond à l'aspect thermodynamique (affinité 𝒜) des phénomènes rédox : les prévisions qui en résultent doivent donc être soumises à une validation cinétique. En oxydoréduction, le contrôle cinétique *est en effet très fréquent et il est donc indispensable de mieux connaître les facteurs déterminant la vitesse des échanges d'électrons. Ces échanges interviennent dans toutes les réactions rédox spontanées mais aussi dans les réactions* forcées *mises en œuvre lors de l'électrolyse.*

La prise en compte des aspects thermodynamiques et cinétiques permet d'optimiser les procédés hydrométallurgiques : nous étudierons plus particulièrement l'hydrométallurgie du zinc.

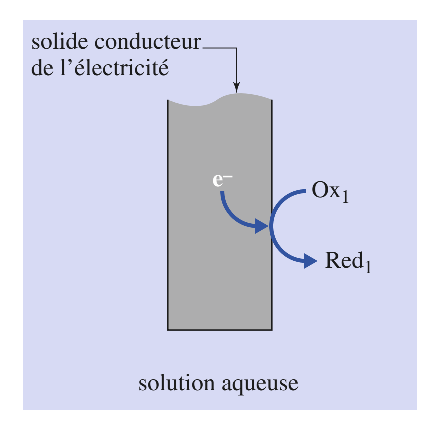
Parmi les réactions spontanées, les réactions de corrosion et leur contrôle thermodynamique et cinétique sont d'une énorme importance pratique et économique : chaque année, la corrosion humide provoque la destruction d'environ 150 millions de tonnes de fer ou d'acier, soit environ le cinquième de la production mondiale ! Les conséquences économiques sont désastreuses : au coût de remplacement des pièces corrodées, s'ajoute celui des arrêts de fonctionnement nécessaires à leur changement ou à leur réparation. La protection du fer et de l'acier, et plus généralement de tous les métaux corrodables, est donc un objectif prioritaire.

1 Cinétique des réactions électrochimiques

1.1. Vitesse de réaction et intensité

1.1.1. Réaction électrochimique

La demi-équation de réduction électronique caractéristique d'un couple rédox correspond, en général, à une réaction fictive puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution ; elle décrit, en revanche, un processus réel appelé *réaction électrochimique* lorsque cet échange d'électrons se déroule à la surface d'un solide conducteur qui peut accepter ou céder des électrons (*doc.* 1).



Doc. 1. *Exemple de réaction* électrochimique *: la réduction de* Ox_1 *a lieu sur la surface du conducteur.*

$$\alpha Ox_1 + n_1 e^- \underset{\text{oxydation}}{\overset{\text{réduction}}{\rightleftharpoons}} \beta Red_1$$

Soit ϑ_{Red}, la vitesse de la réaction directe, et ϑ_{Ox}, celle de la réaction inverse ; par définition, ces vitesses sont données par :

$$\vartheta_{Red} = \left(-\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{dn(Ox)}{dt}\right)_{Red} = \left(+\frac{1}{\beta}\cdot\frac{dn(Red)}{dt}\right)_{Red}$$

et :

$$\vartheta_{Ox} = \left(+\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{dn(Ox)}{dt}\right)_{Ox} = \left(-\frac{1}{\beta}\cdot\frac{dn(Red)}{dt}\right)_{Ox}$$

Soit ξ, l'avancement de la réaction globale, et ϑ, la vitesse correspondante :

$$\vartheta = \frac{d\xi}{dt} = (\vartheta_{Red} - \vartheta_{Ox})$$

ϑ est positive si la réaction globale est une réduction ; elle est négative pour une oxydation globale.

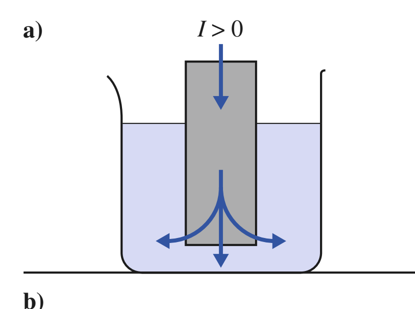
1.1.2. Algébrisation de l'intensité

***Convention* : L'intensité algébrique *I* du courant électrique traversant l'interface électrode-solution est *comptée positivement dans le sens électrode → solution*.**

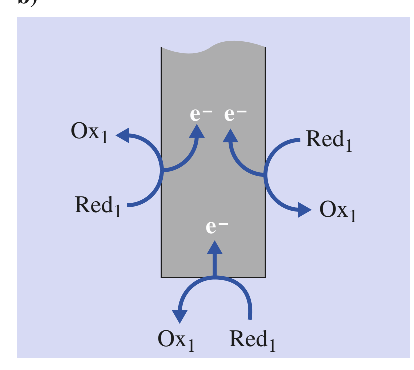
• Si l'électrode fonctionne en anode, c'est-à-dire si elle est le siège d'une oxydation, les électrons libérés par l'espèce Red_1 sont captés par l'électrode ; une charge dq négative traverse l'interface dans le sens solution → électrode et l'intensité correspondant à ce transfert est positive (*doc.* 2).

• Si l'électrode fonctionne en cathode, c'est-à-dire si elle est le siège d'une réduction, des électrons passent de l'électrode vers l'espèce en solution Ox_1 ; la charge dq traversant l'interface dans le sens électrode → solution est négative et l'intensité correspondant à ce transfert est négative.

a)



b)



Doc. 2. *Convention d'algébrisation de l'intensité.*
a) *Niveau macroscopique ;*
b) *niveau atomique.*
L'intensité I qui traverse l'électrode est comptée positivement quand le courant rentre dans la solution. La réaction électrochimique qui se déroule alors sur l'électrode est une oxydation ; l'électrode est une anode.

Une **a**node est le siège d'une oxyd**a**tion.
Une **c**athode est le siège d'une rédu**c**tion.

1.1.3. Intensité et vitesse de la réaction électrochimique

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de laquelle l'avancement de la réaction électrochimique varie de dξ est $n_1 . d\xi$; il lui correspond une charge algébrique : $dq = n_1 . d\xi . \mathcal{N}_A . (-e)$; soit, en utilisant la constante de Faraday, $F = \mathcal{N}_A . e$:

$$dq = -n_1 . F . d\xi$$

Cette charge algébrique traverse formellement l'interface électrode-solution dans le sens électrode-solution (puisque le bilan a été écrit pour la réaction de réduction) :

$$I = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = -n_1 . F . \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = -n_1 . F . \vartheta = +n_1 . F . (\vartheta_{Ox} - \vartheta_{Red})$$

L'intensité traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques s'y déroulant. En comptant positivement l'intensité rentrant dans la solution :

• *I* est *positive* si l'électrode est une *anode*, c'est-à-dire si elle est le siège d'une *oxydation* ;

• *I* est *négative* si l'électrode est une *cathode*, c'est-à-dire si elle est le siège d'une *réduction*.

$$I = +n_1 . F . (\vartheta_{Ox} - \vartheta_{Red}) = I_{Ox} + I_{Red} \qquad \textbf{(8.1)}$$

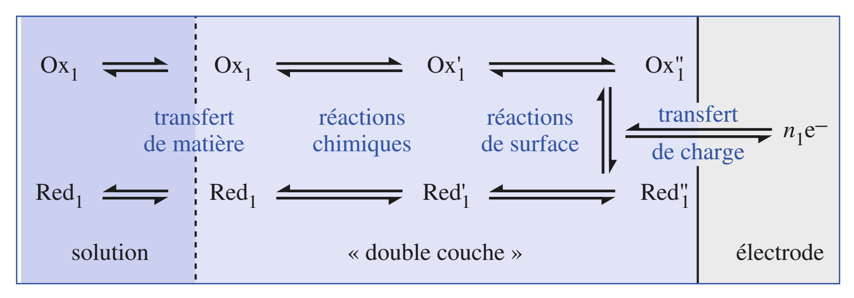
1.2. Mécanisme des réactions électrochimiques

Le milieu réactionnel étant hétérogène, la réaction est localisée au voisinage de l'interface électrode-solution et met donc en jeu les processus suivants (*doc.* 3) :

• approche de l'électrode par les réactifs ;

• transformations localisées dans une zone appelée *double couche* et pouvant comporter plusieurs étapes : des réactions chimiques comme des transferts de protons ou de ligands, des réactions de surface (adsorption, formation de cristaux, désorption) et, bien sûr, des transferts d'électrons caractéristiques des réactions rédox ;

• éloignement des (ou de certains) produits de la réaction de l'électrode.



Doc. 3. *Différentes étapes intervenant au cours d'une réaction électrochimique.*

La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend de l'ensemble de ces étapes, parallèles ou successives. Deux d'entre elles constituent des passages obligés du système réactionnel : ce sont l'approche de l'électrode par les réactifs et le transfert d'électrons. En pratique, elles constituent fréquemment les étapes cinétiquement déterminantes de la réaction globale.

1.3. Facteurs cinétiques

Certains des facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique sont les mêmes que ceux d'une réaction hétérogène ordinaire : concentrations des espèces dissoutes c_i, température T, nature de l'électrode, aire S de l'interface électrode-solution et état de cette interface.

Un facteur supplémentaire intervient pour les réactions électrochimiques : le potentiel électrique de l'électrode ou, plus exactement, la d.d.p. entre l'électrode et la solution. En modifiant ce potentiel, on peut, en effet, agir sur la vitesse des processus électrochimiques se déroulant sur l'électrode et, plus précisément, sur la vitesse du transfert d'électrons.

■ L'intensité I du courant dépend donc des facteurs cinétiques précédents. On peut, en général, mettre I sous la forme :

$$I = k(T, V, S) \,.\, f(c_i) \qquad \textbf{(8.2)}$$

Les courbes représentant, à T, S et c_i bloquées, les variations de I en fonction de V, sont appelées *courbes intensité-potentiel* du couple Ox_1/Red_1 pour l'électrode considérée.

■ ϑ_{Red} et ϑ_{Ox} sont des grandeurs extensives. Or, il est souvent commode de définir une vitesse de réaction intensive ; pour une réaction hétérogène, on utilise la *vitesse surfacique*, obtenue en divisant la vitesse de la réaction par l'aire S de l'interface où se déroule la réaction. La division des deux membres de la relation **(8.1)** par S fait apparaître la *densité de courant* j et les *vitesses surfaciques* v_{Red} et v_{Ox} ; avec la convention d'algébrisation précédente :

$$j = +\, n_1 \,.\, F \,.\, (v_{Ox} - v_{Red}) = j_{Ox} + j_{Red} \qquad \textbf{(8.3)}$$

<u>Remarque</u> : Dans ce qui suit, nous utiliserons, selon les cas, les courbes I(V) ou les courbes j(V). Pour décrire les phénomènes sur une seule électrode, les courbes j(V) sont commodes puisque l'on s'affranchit ainsi de l'aire de l'électrode. En revanche, l'étude des dispositifs réels qui comportent toujours deux électrodes doit être faite à l'aide des courbes I(V) pour traduire la conservation de la charge électrique.

1.4. Relevés des courbes intensité-potentiel

■ Montage

Remarquons tout d'abord deux faits :

• un courant ne peut traverser une électrode de manière durable que si celle-ci est incorporée dans un montage permettant l'écoulement des électrons ;

• seules les différences de potentiel entre électrodes sont accessibles à la mesure.

Le montage satisfaisant à ces contraintes (*doc.* 4) est un montage à trois électrodes :

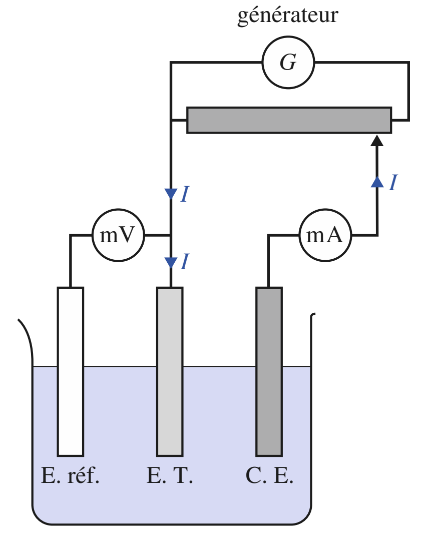
• L'électrode étudiée, appelée alors *électrode de travail* (E.T.), peut jouer, suivant la tension appliquée, le rôle de cathode ou d'anode.

• Une deuxième électrode, en métal inerte, est appelée *contre-électrode* (C.E.) ; son rôle est de permettre la circulation du courant électrique. On ne s'intéresse généralement pas aux réactions qui s'y déroulent.

• La troisième électrode fait partie d'une demi-pile *de référence* (E. réf.), par exemple une électrode au calomel. Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.

Un générateur G permet d'imposer une différence de potentiel ($V_{E.T.} - V_{C.E}$), continue et stable, entre les électrodes C.E. et E.T. :

• Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est positif, le courant I entre dans la solution par E.T. qui joue le rôle d'anode, et en sort par C.E. qui joue le rôle de cathode. E.T. est alors



Doc. 4. *Montage à trois électrodes pour relever les courbes intensité-potentiel.*

le siège de l'oxydation :

$$\beta\,\text{Red}_1 \longrightarrow \alpha\,\text{Ox}_1 + n_1\,e^-$$

• Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est négatif, le courant entre dans la solution par C.E. et en sort par E.T. qui joue le rôle de cathode ; elle est alors le siège de la réduction :

$$\alpha\,\text{Ox}_1 + n_1\,e^- \longrightarrow \beta\,\text{Red}_1$$

Le courant est débité à travers une résistance R et on mesure son intensité I au moyen d'un milliampèremètre (mA). L'électrode de travail plongeant dans la solution constitue une demi-pile ; en l'associant avec la demi-pile de référence, on réalise une pile.
Un millivoltmètre (mV) permet de mesurer la tension U_{V_m} entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, c'est-à-dire la f.é.m. de cette pile :

$$U_{V_m} = V_{E.T.} - V_{réf}$$

La solution électrolytique est maintenue homogène, par agitation mécanique et, par ailleurs, la durée de l'expérience ainsi que l'intensité du courant sont toujours assez faibles pour que la concentration de chaque espèce, dans la solution, soit considérée comme constante et égale à sa valeur initiale. Enfin, la température du système est maintenue constante.

On note, pour chaque valeur de $V_{E.T.} - V_{C.E.}$, l'intensité I et la tension U_{V_m}.

Exploitation

Dans tous les cas :

• $U_{V_m} = (V_{E.T.} - V_{réf})$, quelle que soit l'origine choisie pour mesurer les potentiels électriques. Dans ce qui suit, on choisit, comme origine des potentiels électriques, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène. $V_{E.T.}$, **mesuré par rapport à l'E.S.H., sera, dans ce qui suit, simplement appelé *potentiel de l'électrode* et noté V ou V_{ESH}.**

• L'intensité du courant traversant l'électrode de référence, $I_{réf}$, est pratiquement nulle par suite de la très forte impédance du voltmètre ; la quasi totalité du courant passe dans E.T. Dans ces conditions, le potentiel que l'électrode de référence prend par rapport à l'E.S.H. est, *par définition*, son potentiel rédox $E_{réf}$. $E_{réf}$ représente le potentiel d'équilibre du couple rédox utilisé dans l'électrode de référence, calculable par la relation de Nernst ; donc :

$$\boldsymbol{V = U_{V_m} + E_{réf}}$$

– Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est nulle, l'électrode est abandonnée à elle-même et prend un état d'équilibre électrique. Le courant global I qui la traverse est alors nul et le potentiel qu'elle prend par rapport à l'E.S.H. est caractéristique de son état d'équilibre. V est alors, *par définition*, **le potentiel rédox du couple** E_{Ox_1/Red_1} :

$$(V)_{I=0} = (U_{V_m})_{I=0} + E_{réf} = E_{Ox_1/Red_1}$$

E_{Ox_1/Red_1} est le potentiel d'équilibre du couple Ox_1/Red_1, donné par la formule de Nernst.

– Si ($V_{E.T.} - V_{C.E.}$) est non nulle, le courant I à travers E.T. est généralement non nul et V n'est plus égal au potentiel d'équilibre du couple Ox_1/Red_1.

À partir du tableau de valeurs expérimentales donnant l'intensité I et la tension U_{V_m}, on peut donc tracer $I = f(V)$ avec la convention de signe définie au *paragraphe* 1.1., c'est-à-dire la courbe intensité-potentiel du couple Ox_1/Red_1 sur l'électrode considérée, dans les conditions de température et de concentration choisies.

1.5. Systèmes rapides et systèmes lents

On appelle *système électrochimique*, l'ensemble constitué par un couple rédox et l'électrode au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique.

1.5.1. Différents types de systèmes électrochimiques

Selon l'allure des courbes intensité-potentiel, on peut distinguer deux types de systèmes (**couple rédox-électrode**).

Systèmes rapides

Dès que $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ est différent de zéro, l'intensité I qui traverse E.T. est importante : positive si $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ est positif, négative dans le cas contraire (*doc.* 5a). L'électrode peut être parcourue par un courant important, même si son potentiel est proche de son potentiel d'équilibre E_{Ox_1/Red_1}. Ceci traduit la *rapidité des échanges électroniques* du couple sur l'électrode, d'où le nom donné à ces systèmes.

Systèmes lents

Les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont lents. Quand $(V - E_{Ox/Red})$ cesse d'être nul, les échanges deviennent un peu plus rapides, mais le courant électrique reste indécelable. En augmentant $|V - E_{Ox/Red}|$, on augmente la vitesse de ces échanges et l'on finit par obtenir un courant mesurable. Il existe donc une plage de $(V - E_{Ox/Red})$ pour laquelle l'intensité I qui traverse E.T. reste quasi nulle (*doc.* 5b).

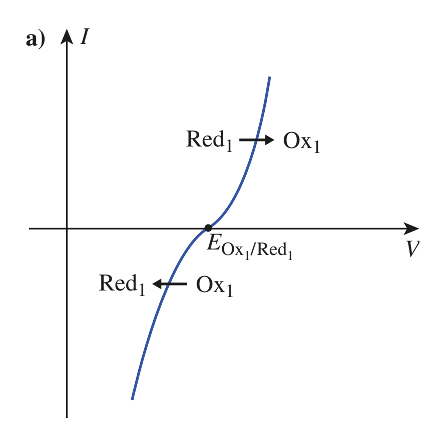
Le caractère lent ou rapide est caractéristique d'un système électrochimique – couple rédox *et* électrode – puisqu'un même couple rédox peut avoir des comportements différents sur des électrodes différentes. Néanmoins, lorsque la réaction électrochimique s'accompagne d'importantes modifications de structure, le couple rédox est souvent lent, quelle que soit l'électrode utilisée.

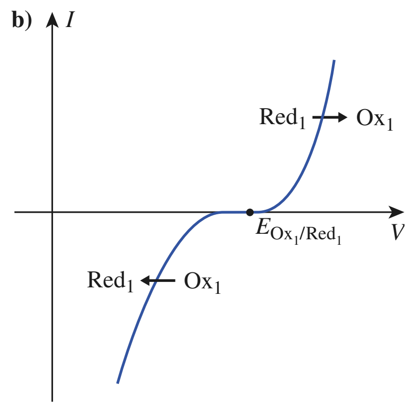
Exemples :

• Pour le couple H_3O^+/H_2, les échanges électroniques sont 2 millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure !

• Quelle que soit l'électrode utilisée, le couple O_2/H_2O est lent.

Remarque : Seuls les systèmes rapides ont un potentiel d'équilibre (c'est-à-dire à courant nul) bien défini ; c'est pourquoi les électrodes de référence sont toujours constituées de systèmes rapides comme le couple H_3O^+/H_2 *sur une électrode de platine.*





Doc. 5. *Systèmes rapides et systèmes lents :*
a) *pour un système rapide, la pente de la courbe* $I = f(V)$ *au voisinage du point d'abscisse* E_{Ox_1/Red_1} *est très grande ;*
b) *pour un système lent, la pente de la courbe* $I = f(V)$ *au voisinage du point d'abscisse* E_{Ox_1/Red_1} *est quasi nulle.*

1.5.2. Surtensions

Définition :

La quantité $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ est appelée *surtension* pour le système considéré (*doc.* 6) ; elle dépend de l'intensité qui traverse l'électrode. Selon le signe de $(V - E_{Ox_1/Red_1})$, on distingue deux cas :

• si E.T. joue le rôle d'anode, elle est alors le siège de l'oxydation :

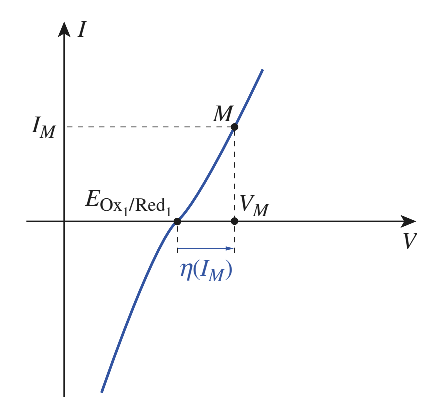
$$\beta\,\text{Red}_1 \longrightarrow \alpha\,\text{Ox}_1 + n_1\,e^-$$

La quantité $(V - E_{Ox_1/Red_1})$, positive, est appelée **surtension anodique** η_a.

• si E.T. joue le rôle de cathode, elle est alors le siège de la réduction :

$$\alpha\,\text{Ox}_1 + n_1\,e^- \longrightarrow \beta\,\text{Red}_1$$

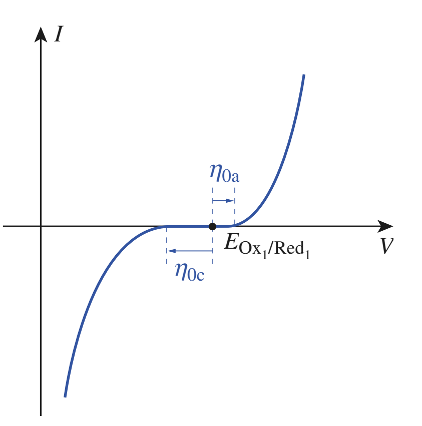
La quantité $(V - E_{Ox_1/Red_1})$, négative, est appelée **surtension cathodique** η_c.



Doc. 6. *Pour obtenir une intensité* I_M*, il faut porter l'électrode au potentiel* V_M *tel que :* $V_M = E_{Ox_1/Red_1} + \eta(I_M)$. $\eta(I_M)$ *est la surtension pour l'intensité* I_M*. Par convention, la surtension anodique* η_a *est positive, tandis que la surtension cathodique* η_c *est négative.*

Remarque : Le comportement des surtensions, quand I tend vers zéro, permet de différencier systèmes lents et rapides. Pour un système rapide, η s'annule quand I s'annule. En revanche, pour un système lent, η_a et η_c peuvent être non nulles même si I est nulle.

On appelle parfois *surtensions à vide* η_0, les valeurs extrêmes de $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ permettant d'obtenir une intensité mesurable (*doc.* 7). Les valeurs de η_0 dépendent alors de l'intensité du courant détectable, c'est-à-dire de l'appareil de mesure choisi.



Doc. 7. *L'existence de fortes surtensions à vide différencie les systèmes lents des systèmes rapides : la* surtension anodique à vide, η_{0a}, *est positive, tandis que la* surtension cathodique à vide, η_{0c}, *est négative.*

1.6. Obtention d'un palier de diffusion

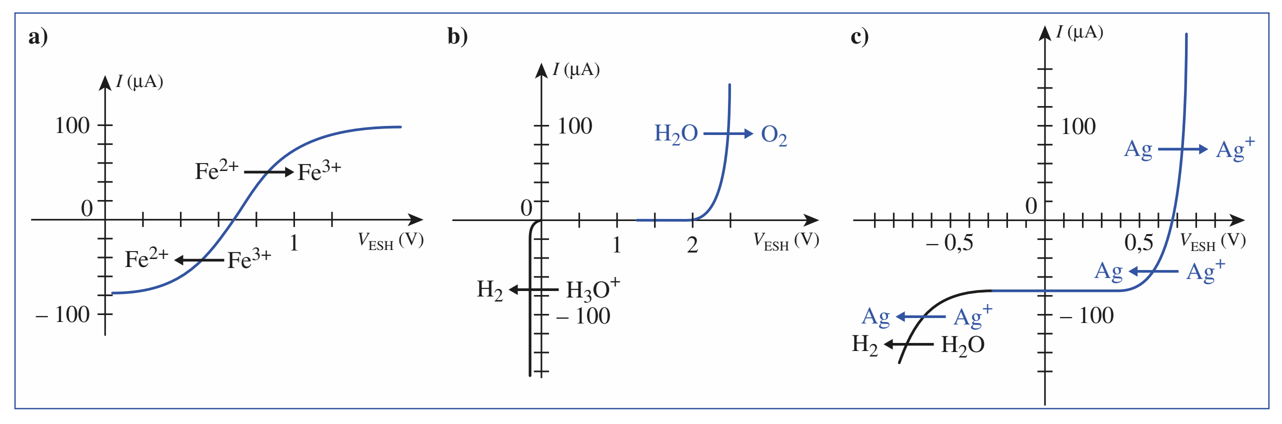
Si la surtension appliquée à l'électrode devient importante, le processus de transfert de charge devient rapide et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante. C'est alors le processus de transfert de matière(*) qui devient, en général, cinétiquement limitant. Or, la vitesse de ce processus est pratiquement indépendante du potentiel de l'électrode ; il en est donc de même de la vitesse globale et donc de l'intensité du courant traversant l'électrode. La courbe intensité-potentiel présente alors un palier (*doc.* 8a) dont l'ordonnée est proportionnelle à la concentration en réactifs.

Si le réactif considéré est le solvant, la concentration est si élevée que le transfert de matière ne devient jamais le processus limitant ; la courbe intensité-potentiel ne présente pas de palier (*doc.* 8b). Il en est de même si le réactif est le matériau constituant l'électrode lors d'une oxydation (*doc.* 8c).

(*) Le *transfert de matière* est assuré par trois processus différents :

- La *migration* : déplacement des ions sous l'action du champ électrique créé par le gradient de potentiel dans l'électrolyte.
- La *convection* : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'un gradient de masse volumique ou d'une agitation mécanique.
- La *diffusion* : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'un gradient de concentration (ou de potentiel chimique). La diffusion est régie par la loi de Fick.

► ***Pour s'entraîner : ex. 1, 2 et 4.***



Doc. 8. *Paliers sur les courbes intensité-potentiel :*
a) *Couple* Fe^{3+}/Fe^{2+} *sur électrode de platine : les concentrations sont de* 10 mmol . L^{-1} *; la solution est acidifiée par* H_2SO_4 *à* 0,5 mol . L^{-1}.
b) *Électrode de platine et solution de* H_2SO_4 *à* 1 mol . L^{-1} *: l'oxydation de l'eau ne fait pas apparaître de palier.*
c) *Couple* Ag^+/Ag *sur électrode d'argent : la concentration est de* 2,5 mmol . L^{-1}.
Un palier de diffusion apparaît pour la réduction des ions Ag^+, *mais pas pour l'oxydation du métal de l'électrode, puisque le transfert de matière n'intervient pas pour ce réactif.*

2 Exemples d'utilisation des courbes intensité-potentiel

2.1. Généralités

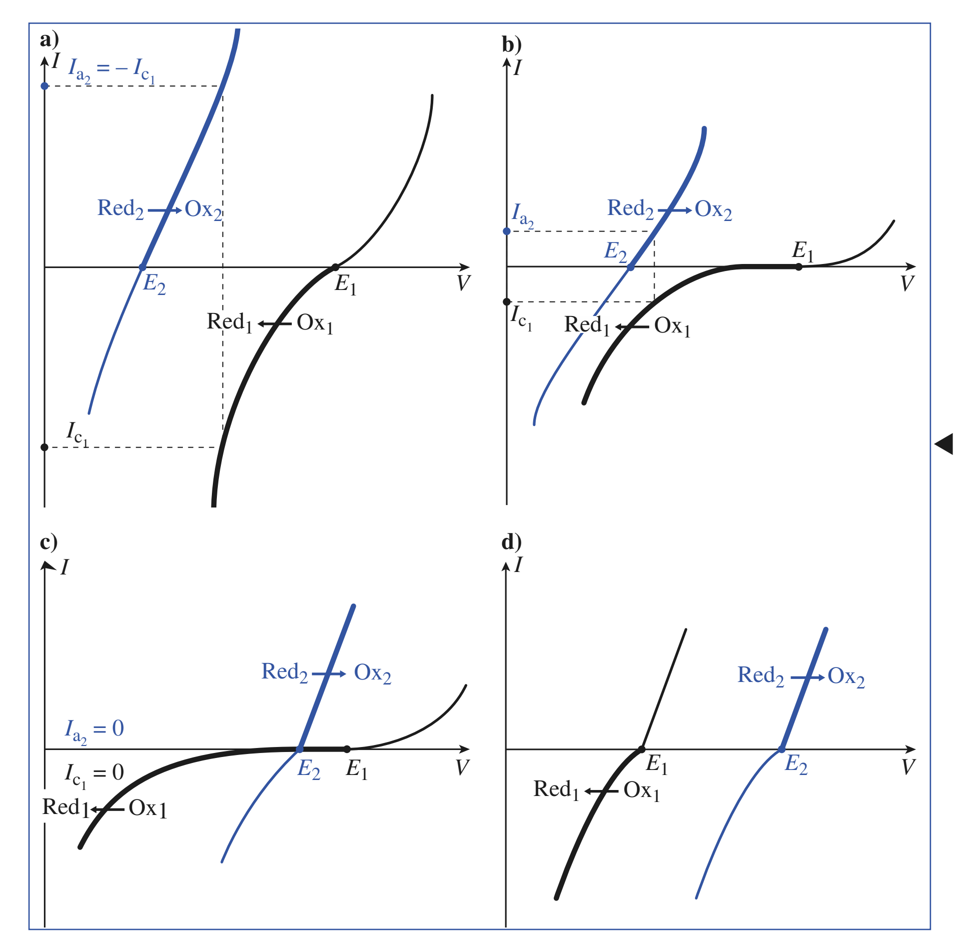
Toutes les réactions d'oxydoréduction mettant en jeu deux couples rédox, il faut prendre en compte les courbes intensité-potentiel de **deux** systèmes électrochimiques pour interpréter les phénomènes.
La non-existence d'électrons libres dans la solution impose la relation :

$$I_{a_2} = -I_{c_1}$$

Soit deux couples rédox, l'un, noté (1), subissant une réduction, l'autre, noté (2), subissant une oxydation.
La vitesse des échanges électroniques entre ces deux couples rédox se visualise à partir des courbes $I = f(V)$ grâce à la condition traduisant le caractère conservatif de la charge :

$$\mathbf{I_{a_2} = -I_{c_1}}$$

Le *document* 9 présente les différents cas qui peuvent se présenter lorsqu'on met en présence un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2.
Ces courbes décrivent la situation instantanée du système ; elles se modifient au fur et à mesure que le système évolue.



Doc. 9. *E_2 et E_1 représentent les potentiels rédox des deux couples dans l'état initial du système.*
Dans les cas (**a**), (**b**) *et* (**c**), *l'ordre de E_1 et E_2 ($E_1 > E_2$) met en évidence le caractère* spontané *de l'oxydation du réducteur* Red_2 *par l'oxydant* Ox_1. *La valeur de I montre que la réaction est rapide pour* (**a**), *lente pour* (**b**) *et infiniment lente pour* (**c**). *En revanche, dans le cas* (**d**), *cette réaction n'est pas* spontanée *et I ne peut être que nulle.*

2.2. Action d'un cation métallique sur un métal : cémentation

En hydrométallurgie, la réduction d'un cation métallique par un métal est appelée **cémentation**. La cémentation est un des plus anciens procédés électrochimiques mis en jeu en métallurgie. Elle est utilisée pour la récupération des métaux précieux, pour celle du cuivre, dans les solutions de lessivage des minerais pauvres, ou pour la purification de solutions avant l'électrolyse.

Exemple :

Considérons l'action d'une solution de nitrate d'argent sur le métal cuivre. À 298 K, les potentiels standard des couples concernés sont :

$$E^0(Ag^+/Ag) = +\,0{,}80\ \text{V} \quad \text{et} \quad E^0(Cu^{2+}/Cu) = +\,0{,}34\ \text{V}$$

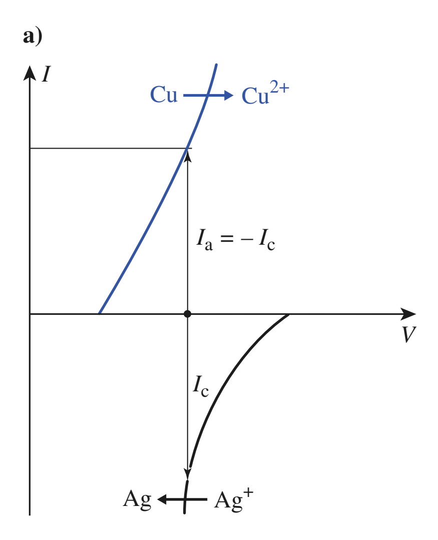
La constante d'équilibre K^0 de la réaction :

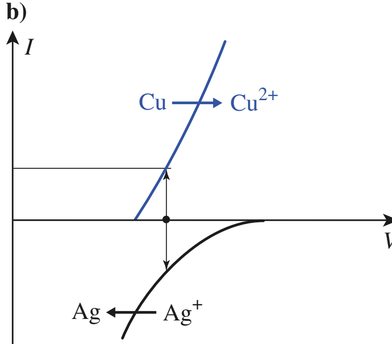
$$Cu + 2\,Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag$$

est telle que :

$$\log K^0 = \frac{2\left(E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu}\right)}{0{,}059} = \frac{0{,}92}{0{,}059}\text{ , soit } K^0 \approx 4.10^{15}$$

La réaction est donc quantitative ; elle est, de plus, assez rapide, comme le montrent les courbes $I = f(V)$ (*doc.* 10).





Doc. 10. *La vitesse de la réaction spontanée :*

$$Cu + 2\,Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

est mise en évidence par l'intensité I. Cette vitesse décroît au cours du temps car la concentration en ions argent diminue.
a) *Début de la réaction ;*
b) *après quelques instants.*

2.3. Action des acides sur les métaux

Action de l'acide chlorhydrique sur le métal plomb

Le potentiel standard du couple plomb (II)/plomb est : $E^0(Pb^{2+}/Pb) = -\,0{,}13$ V. À 298 K, la constante d'équilibre K^0 de la réaction :

$$Pb + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Pb^{2+} + H_2(g) + 2\,H_2O$$

est telle que :

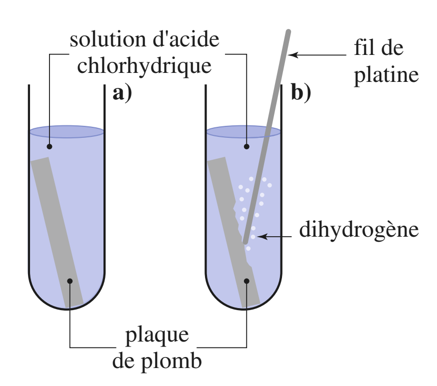
$$\log K^0 = \frac{2\left(E^0_{H_3O^+/H_2} - E^0_{Pb^{2+}/Pb}\right)}{0{,}059} = \frac{0{,}26}{0{,}059}\text{ , d'où } K^0 \approx 2{,}5.10^4$$

En admettant que le gaz H_2 se dégage sous la pression atmosphérique, voisine de p^0, il suffit que la concentration d'équilibre de H_3O^+ soit supérieure à 10^{-2} mol.L^{-1} pour que celle en ions plomb (II) Pb^{2+} dépasse 1 mol.L^{-1}. Une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} est donc capable d'oxyder le métal plomb.

Or, l'expérience n'est pas concluante : aucun dégagement gazeux n'est visible à la surface du métal (*doc.* 11a) et cette situation subsiste encore après un chauffage du mélange réactionnel ; le blocage cinétique est donc très important.

Si, en revanche, on touche le morceau de plomb, immergé dans l'acide, avec un fil de platine (*doc.* 11b), on observe un dégagement de dihydrogène sur le platine, tandis que la surface du plomb change d'apparence.

Ces expériences montrent que le blocage cinétique de l'attaque du plomb par les ions H_3O^+ provient de la surtension cathodique du couple H_3O^+/H_2O sur une surface de plomb (*doc.* 12a). Cette surtension, qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement gazeux, est négligeable sur le platine (*doc.* 12b), ce qui permet l'attaque du métal plomb.



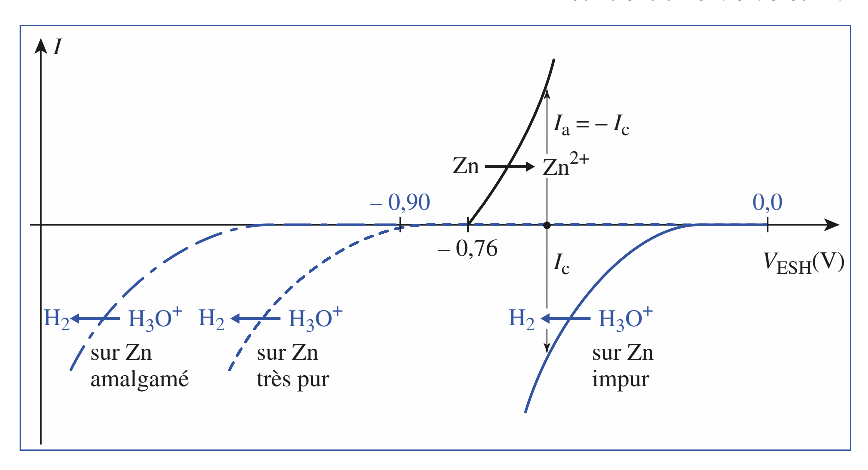
Doc. 11. a) *Le plomb n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, même concentré.*
b) *En touchant la plaque de plomb avec un fil de platine, le plomb est attaqué et on observe un dégagement de dihydrogène sur le platine.*

■ **Action des ions H_3O^+ sur le métal zinc**
Bien que la constante d'équilibre K^0 de la réaction :

$$Zn + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2(g) + 2\,H_2O$$

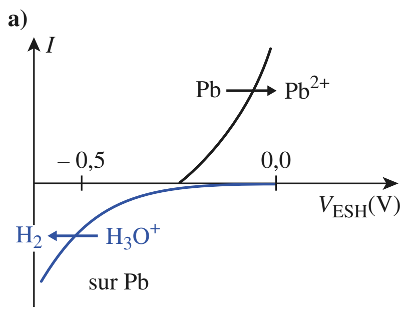
soit, à 298 K, de l'ordre de 10^{25}, le dégagement de dihydrogène observé est très variable (*doc.* 13) ; abondant avec un métal impur, il devient très faible avec du zinc pur et pratiquement nul avec du zinc amalgamé (alliage zinc-mercure).

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 5 et 11.***

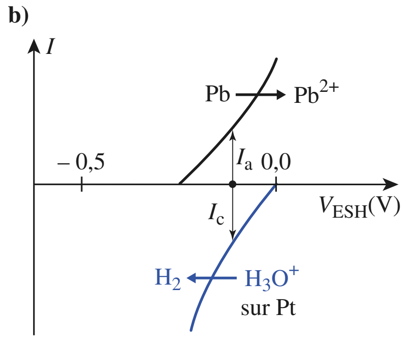


Doc. 13. *La surtension cathodique du couple* H_3O^+/H_2 *est faible sur une surface de zinc impur, forte sur du zinc pur, très forte sur du zinc amalgamé.*

a)



b)



Doc. 12. a) *Le blocage cinétique de l'attaque du plomb par les ions* H_3O^+ *provient de la surtension cathodique du couple* H_3O^+/H_2 *sur une surface de plomb.*

b) *Cette surtension, qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement gazeux, est négligeable sur le platine, ce qui permet l'attaque du plomb.*

3 Rappel sur l'électrolyse

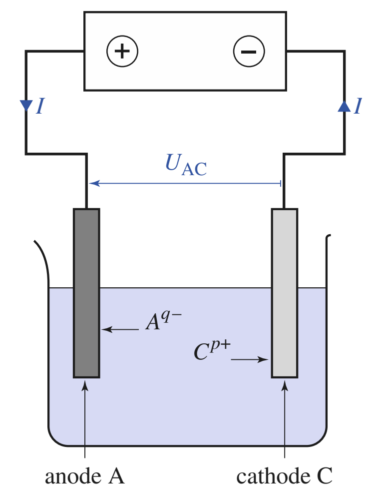
3.1. Généralités

■ Un électrolyseur est un autre exemple de cellule électrochimique (*cf. chap.*7) constitué par deux électrodes plongeant dans une même solution conductrice ou dans deux compartiments en contact électrique grâce à une paroi poreuse. Cependant, contrairement à un générateur *électrochimique* (pile ou accumulateur), la tension entre ses bornes en circuit ouvert est nulle : un électrolyseur est un *dipôle passif*. Pour observer un courant à travers l'électrolyseur, il faut le connecter à un générateur électrique (*doc.* 14) ; celui-ci permet d'imposer le sens de passage du courant et de fixer soit la tension entre les électrodes, soit l'intensité du courant traversant le système.

■ Le passage du courant dans le circuit est assuré par le déplacement des ions dans la solution et par celui des électrons dans les électrodes et les fils extérieurs. Aux interfaces électrode/solution, il se produit des échanges d'électrons entre les ions et les électrodes, c'est-à-dire **des réactions électrochimiques localisées à la surface des électrodes**.

■ Sous l'influence du générateur, qui impose le sens du courant et sert, en quelque sorte, de pompe à électrons :

• une oxydation a lieu à l'anode : l'anode collecte des électrons qu'elle arrache aux espèces qui viennent à son contact ;



Doc. 14. *L'électrolyseur est constitué par deux électrodes plongeant dans une solution conductrice.*
*L'électrode reliée au pôle positif du générateur, l'*anode*, permet l'entrée du courant dans la solution ; l'électrode de sortie du courant est la* cathode*, reliée au pôle négatif du générateur.*

• une réduction a lieu à la cathode : la cathode fournit des électrons aux espèces qui viennent à son contact.

La neutralité électrique de la solution n'est maintenue que si, à tout instant, les quantités d'électrons échangées à l'anode et à la cathode sont égales.

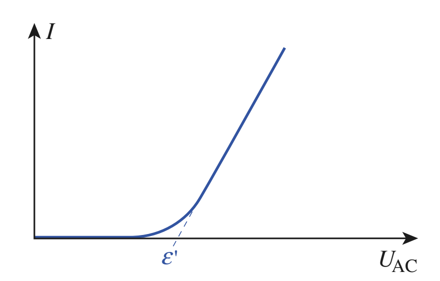
■ Il existe une tension de seuil U_0 au-dessous de laquelle l'électrolyse n'a pas lieu. Pour $U_{AC} > U_0$, I est une fonction croissante de U_{AC} (*doc.* 15).

■ Puisque le générateur extérieur impose le sens du courant, la tension $(V_A - V_C)$ est positive. Or la puissance électrocinétique reçue par l'électrolyseur est donnée par $(V_A - V_C).I$; elle est donc toujours positive. L'électrolyse est une transformation *endoénergétique* : elle ne se produit que grâce à l'énergie fournie par le générateur (*doc.* 16).

La puissance électrocinétique consommée par l'électrolyseur se compose de deux termes : l'un correspond à la puissance que nécessite la transformation chimique ; l'autre correspond à une puissance thermique dissipée au cours de la transformation.

■ La loi de Faraday permet d'établir les bilans molaires, massiques ou énergétiques pour une électrolyse :

***Loi de Faraday* : La charge traversant un électrolyseur est proportionnelle aux quantités de matière mises en jeu aux électrodes.**



Doc. 15. *Caractéristique tension-intensité d'un électrolyseur.*
Lorsque l'électrolyse se déroule, U_{AC} est pratiquement une fonction affine de I, soit :

$$U_{AC} = r.I + \varepsilon'$$

où r et ε' sont deux constantes positives caractérisant le fonctionnement de l'électrolyseur (r est la résistance interne de l'électrolyseur et ε', sa force contre-électromotrice (f.c.é.m.)).

3.2. Caractère non spontané

Utilisons la relation **(7.1)**, dans les conditions proches de la réversibilité thermodynamique :

$$\delta W^* = dG_{T,p} = -\mathcal{A}.d\xi$$

Pour un électrolyseur, δW^* est positif quand la réaction se déroule c'est-à-dire quand $d\xi$ est positif ; on en déduit le signe de l'affinité de la réaction d'électrolyse :

$$\mathcal{A} < 0$$

L'électrolyse est une transformation non spontanée.

3.3. Prévision des réactions électrochimiques

Considérons l'électrolyse de bilan :

• À l'anode :

$$\delta\ \text{Red}_2 \longrightarrow \gamma\ \text{Ox}_2 + n_2\ e^- \qquad \times n_1$$

• À la cathode :

$$\alpha \text{Ox}_1 + n_1\ e^- \longrightarrow \beta\ \text{Red}_1 \qquad \times n_2$$

• Bilan :

$$n_2.\alpha\ \text{Ox}_1 + n_1.\delta\ \text{Red}_2 \longrightarrow n_2.\beta\ \text{Red}_1 + n_1.\gamma\ \text{Ox}_2$$

À quelle condition cette réaction électrochimique peut-elle se dérouler dans l'électrolyseur ?

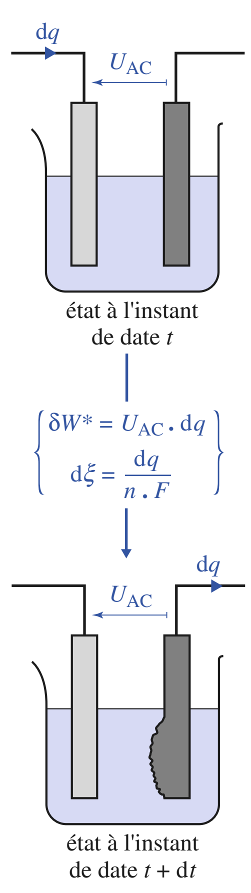
Soit $\mathcal{A}$ son affinité chimique et $n = n_1.n_2$ la quantité d'électrons mise en jeu. Utilisons les relations **(7.2)** et **(7.4)** :

$$\boldsymbol{n.F.(V_A - V_C) \geqslant -\mathcal{A}} \qquad \textbf{(7.2)}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{A} = n.F.(E_1 - E_2)} \qquad \textbf{(7.4)}$$

Nous en déduisons la condition :

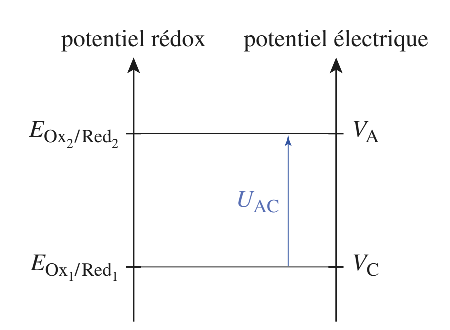
$$\boldsymbol{U_{AC} = (V_A - V_C) \geqslant (E_2 - E_1)}$$



Doc. 16. *La traversée, par la charge* dq, *de l'électrolyseur provoque :*
– un transfert d'énergie vers l'électrolyseur : $\delta W^* = V_{AC}.dq > 0$
– un avancement $d\xi$ de la réaction d'électrolyse.

Conclusion : L'électrolyse ne peut se dérouler que si $U_{AC} \geqslant E_2 - E_1$.

Pour qu'il y ait électrolyse, il faut que la d.d.p. U_{AC} appliquée entre les électrodes soit supérieure ou égale à une tension de seuil telle qu'une réaction électrochimique soit thermodynamiquement possible sur chacune des électrodes :
- **V_A doit être supérieur au potentiel d'équilibre du couple dont le réducteur est oxydé à l'anode ;**
- **V_C doit être inférieur au potentiel d'équilibre du couple dont l'oxydant est réduit à la cathode.**



Doc. 17. *Tension de seuil U_{AC} pour l'électrolyse.*

Nous retrouvons ainsi l'existence d'une tension de seuil pour l'électrolyse (*doc.* 17) :

Même dans une solution aqueuse ne contenant qu'un seul type de cation et un seul type d'anion, plusieurs réactions électrochimiques sont envisageables sur chacune des électrodes :
- À l'anode, trois réactions d'oxydation peuvent avoir lieu : l'oxydation des anions contenus dans la solution, l'oxydation des molécules d'eau et l'oxydation du matériau constituant l'électrode.
- À la cathode, deux réactions de réduction peuvent se dérouler : la réduction des cations contenus dans la solution et la réduction des molécules d'eau.

Quand U_{AC} croît à partir de zéro, l'électrolyse commence quand la valeur U_{AC} est suffisante pour que se produisent simultanément :
- **l'oxydation la plus facile à l'anode : V_A doit être supérieur au potentiel d'équilibre du couple dont le réducteur est le plus facile à oxyder, c'est-à-dire du couple de plus bas potentiel rédox ;**
- **la réduction la plus facile à la cathode : V_C doit être inférieur au potentiel d'équilibre du couple dont l'oxydant est le plus facile à réduire, c'est-à-dire du couple de plus haut potentiel rédox.**

Ces prévisions, qui s'appuient uniquement sur des considérations thermodynamiques, peuvent être infirmées par l'expérience si les vitesses des réactions concurrentes sont très différentes. C'est souvent le cas lorsque des dégagements gazeux interviennent aux électrodes. On observe alors des surtensions qui augmentent la tension à appliquer aux électrodes pour observer l'électrolyse. L'existence de surtensions explique ainsi que les prévisions thermodynamiques soient parfois prises en défaut.

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 7.***

3.4. Utilisation des courbes intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel permettent de bien visualiser les facteurs cinétiques et thermodynamiques qui interviennent lors d'une électrolyse. Ces facteurs interviennent dans la relation entre la tension U_{AC} et l'intensité I d'une part, et dans le choix des réactions se produisant aux électrodes d'autre part.

3.4.1. Relation entre la tension U_{AC} et l'intensité I

Reprenons l'exemple du paragraphe précédent, c'est-à-dire l'électrolyse de bilan :
- à la cathode : $\alpha\ \text{Ox}_1 + n_1\ e^- \longrightarrow \beta\ \text{Red}_1 \qquad \times n_2$
- à l'anode : $\delta\ \text{Red}_2 \longrightarrow \gamma\ \text{Ox}_2 + n_2\ e^- \qquad \times n_1$
- Bilan : $n_2 . \alpha\ \text{Ox}_1 + n_1 . \delta\ \text{Red}_2 \longrightarrow n_2 . \beta\ \text{Red}_1 + n_1 . \gamma\ \text{Ox}_2$

Supposons connues, dans les conditions initiales de l'expérience, les courbes intensité-potentiel des deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 sur les électrodes utilisées (*doc.* 18).

■ On note, sur le *document* 18, que la tension de seuil d'électrolyse est effectivement supérieure à $E_2 - E_1$ en raison des surtensions à vide :

$$(U_{AC})_{I=0} = (E_2 + \eta_{0a}) - (E_1 + \eta_{0c})$$

η_{0a} et η_{0c} désignant les surtensions nécessaires pour que commence l'électrolyse ; elles sont d'autant plus importantes que les couples considérés sont lents.

■ Lors de l'électrolyse, quelle que soit la d.d.p. U_{AC} appliquée entre les électrodes, l'intensité traversant les deux électrodes est la même en valeur absolue, soit en valeur algébrique, avec $I_a > 0$ et $I_c < 0$:

$$I_a = -I_c$$

La relation précédente permet donc la détermination graphique de la d.d.p. U_{AC} à appliquer pour obtenir un courant d'intensité $I = I_a$.
En réalité, on détermine ainsi non pas la tension d'électrolyse U_{AC}, mais la partie *chimique*, c'est-à-dire thermodynamique ($E_2 - E_1$) et cinétique ($\eta_a - \eta_c$) de cette tension. En effet, la colonne de solution entre les électrodes présente une résistance électrique R et, en présence du courant d'intensité I, il existe, au sein de la solution, une d.d.p. $R.I$ qui s'ajoute à la valeur lue sur le diagramme. Finalement :

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\textbf{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_a(I) - \eta_c(I))}_{\textbf{cinétique}} + \underbrace{R.I}_{\textbf{ohmique}}$$

<u>Remarque</u> : Il s'agit bien ici de courbes intensité-potentiel et non pas de courbes densité de courant-potentiel. En effet, l'égalité des densités de courant n'équivaut à celle des intensités que si les aires des deux électrodes sont égales, ce qui n'est pas le cas en général.

Doc. 18. *Courbes intensité-potentiel pour les couples* Ox_1/Red_1 *et* Ox_2/Red_2. *Seules sont représentées les portions des courbes intensité-potentiel qui correspondent aux réactions électrochimiques étudiées : réduction de* Ox_1 *et oxydation de* Red_2. *Ces courbes permettent de visualiser la relation entre le courant d'électrolyse et la partie non ohmique de la tension* U_{AC}.

3.4.2. Choix des réactions électrochimiques

Montrons, sur une application, comment les courbes intensité-potentiel permettent d'interpréter les différentes situations observées expérimentalement.

Application 1

1) *À l'aide des données du* document 19, *prévoir les réactions qu'on devrait observer aux électrodes lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain* (II) *acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique.*

2) *L'expérience montre que, lorsqu'on fait croître la tension* U_{AC} *à partir de 0, l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain* (II) *entre des électrodes de graphite donne un dégagement de dichlore à l'anode et des arborescences d'étain métallique à la cathode. Interpréter ces résultats à l'aide des graphes du* document 20.

1) Prévision des réactions aux électrodes

Une solution de chlorure d'étain (II) acidifiée par de l'acide chlorhydrique contient des molécules d'eau, des ions étain (II) Sn^{2+}, des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^-.

Les quatre espèces présentes dans la solution appartiennent à quatre couples rédox dont les potentiels figurent sur le *document* 19 page suivante.

■ Deux oxydations peuvent avoir lieu : celle des ions chlorure en dichlore Cl_2 et celle des molécules d'eau en dioxygène selon les demi-équations :

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + \frac{1}{2}O_2 \qquad E \approx +1{,}23\text{ V}$$

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad E \approx 1{,}36\text{ V}$$

Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle des molécules d'eau en dioxygène.

■ Deux réductions peuvent avoir lieu à la cathode, celle des ions hydronium en dihydrogène et celle des ions Sn^{2+} en étain métallique selon :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E \approx 0{,}00\text{ V}$$

et :

$$Sn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn \qquad E \approx -0{,}17\text{ V}$$

Du seul point de vue thermodynamique, la réduction la plus facile à réaliser est celle des ions hydronium en dihydrogène.

$E(V)$

H_3O^+ 0,0 H_2

Sn^{2+} – 0,17 Sn

E (V)

Cl_2 1,36 Cl^-

O_2 1,23 H_2O

Doc. 19. *Potentiels des couples pouvant intervenir lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain* (II). *L'ordre de grandeur des potentiels correspond à une solution dont la composition initiale est la suivante :* $[Sn^{2+}] \approx 0{,}1\ mol.L^{-1}$; $[H_3O^+] \approx 1\ mol.L^{-1}$; $[Cl^-] \approx 1{,}2\ mol.L^{-1}$. *Les dégagements gazeux éventuels ayant lieu dans l'atmosphère, les potentiels seront calculés pour des pressions standard.*

Les espèces en gras sont celles qui sont initialement présentes dans la solution.

■ Nous pouvons donc prévoir les réactions qui devraient se produire quand l'électrolyse commence :

- à l'anode : $3\ H_2O \longrightarrow 2\ H_3O^+ + 2\ e^- + \frac{1}{2}O_2$
- à la cathode : $2\ H_3O^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2 + 2\ H_2O$
- bilan : $H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$

Leur bilan serait donc celui de *l'électrolyse de l'eau*. L'utilisation de critères purement thermodynamiques ne permet donc pas de rendre compte des phénomènes observés.

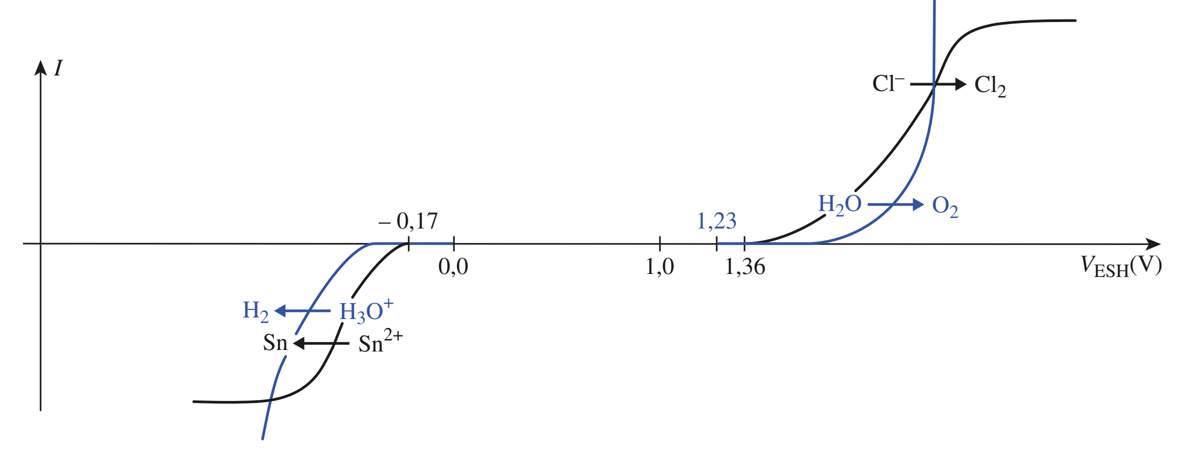
2) Utilisation des courbes intensité-potentiel

D'après le *document* 20, le couple O_2/H_2O est très lent sur graphite ; sa surtension anodique suffit à compenser l'écart entre les potentiels des couples O_2/H_2O et Cl_2/Cl^-. De même, la forte surtension cathodique du couple H_3O^+/H_2 compense largement l'écart entre les potentiels des couples H_3O^+/H_2 et Sn^{2+}/Sn.

Nous voyons, sur cet exemple, que le rôle des surtensions peut être déterminant. Non seulement les surtensions peuvent fausser les prévisions quantitatives portant sur la tension minimale nécessaire à l'obtention d'une électrolyse, mais elles peuvent même fausser les prévisions qualitatives portant sur la nature des réactions aux électrodes.

Les réactions anodique et cathodique sont sous contrôle cinétique ; les réactions observées ne sont pas les plus faciles thermodynamiquement, mais les plus rapides.

Remarque : Si l'on augmente encore U_{AC}, *on observe alors, à la cathode, la réduction simultanée des ions* H_3O^+ *et* Sn^{2+}, *et, à l'anode, l'oxydation simultanée de* H_2O *et* Cl^-.



Doc. 20. *Courbes I(V) pour les systèmes mis en jeu lors de l'électrolyse d'une solution chlorhydrique de chlorure d'étain* (II).

- *Sur graphite,* η_{0c} *pour le couple* H_3O^+/H_2 *est de l'ordre de* – 300 mV, *tandis que* η_{0c} *pour le couple* Sn^{2+}/Sn *est négligeable.*
- *Sur graphite,* η_{0a} *pour le couple* O_2/H_2O *est de l'ordre de* + 600 mV, *tandis que* η_{0a} *pour le couple* Cl_2/Cl^- *est faible.*

▶ **Pour s'entraîner : ex. 6, 8 et 10**

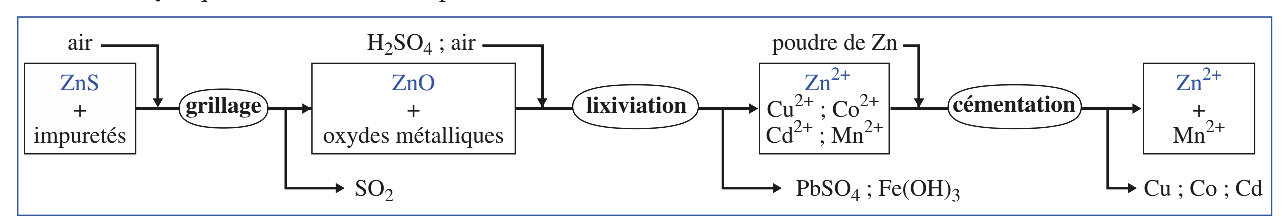
4 Hydrométallurgie du zinc (PT-PT*)

4.1. Présentation de l'hydrométallurgie

La métallurgie est d'abord l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Compte tenu du caractère oxydant de l'atmosphère terrestre, les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé : la plupart d'entre eux sont des oxydes, des sulfures, des chlorures ou des carbonates. Chimiquement, la préparation des métaux est donc une réduction, comme cela a été vu au *chapitre* 6.

Les minerais étant généralement des composés complexes, l'obtention du métal nécessite de nombreuses étapes ; celles qui se déroulent en phase aqueuse constituent l'**hydrométallurgie**.

Présentons ces opérations dans le cas du zinc, pour lequel cette méthode de préparation assure 90 % de la production mondiale de *métal de première fusion*. Elle se déroule en quatre étapes successives (*doc.* 21) :
• une dissolution acide, appelée **lixiviation** ;
• une **précipitation des ions fer (III) ou fer (II)** ;
• une purification par **cémentation** ;
• une **électrolyse** qui donne un métal très pur.



Doc. 21. *Premières étapes de l'hydrométallurgie du zinc : lixiviation et cémentation.*

La première étape a été étudiée au *chapitre* 6 (*cf.* § 4.5.1). Afin de pouvoir interpréter les deuxième et troisième étapes, nous allons établir le diagramme *E*-pH de l'élément zinc.

4.2. Diagramme potentiel-pH du zinc

4.2.1. Choix des espèces et conventions

■ Précisons les espèces étudiées et leur état d'oxydation : $Zn(s)$; Zn^{2+} ; $Zn(OH)_2(s)$; $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

D'après le *document* 22, il n'y a pas d'ampholyte *rédox* et donc pas de possibilité de dismutation rédox.

■ Les solutions obtenues lors des différentes opérations étant concentrées, choisissons une concentration élevée comme concentration de tracé, C_{tra} :

$$[Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] \leqslant C_{tra} = 1{,}0\ \text{mol.L}^{-1}$$

■ Données à 298 K :

• $Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2\,HO^-$; $K_s = \dfrac{[Zn^{2+}]\,.\,\omega^2}{c^{0\,3}}$; $pK_s = 17{,}0$.

• $Zn^{2+} + 4\,HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$; $\beta_4 = \dfrac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]\,.\,c^{0\,4}}{[Zn^{2+}]\,.\,\omega^4}$; $\log\beta_4 = 15{,}5$.

• Zn^{2+}/Zn : $E_1^0 = -0{,}76$ V .

(*) $Zn(OH)_2$ est un amplolyte acido-basique (*cf.* § 4.2.2), c'est la base conjuguée de Zn^{2+} et l'acide conjugué de $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

n.o.	espèce
II	ion tétrahydroxozincate (II) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ hydroxyde de zinc (II) $Zn(OH)_2(s)$ ion zinc (II) Zn^{2+}
0	métal zinc Zn(s)

Doc. 22. *Différentes espèces contenant l'élément zinc.*

4.2.2. Limites de précipitation

■ La formation d'ions complexes avec les ions hydroxyde est à l'origine du caractère *amphotère* de l'hydroxyde de zinc. Déterminons la constante de la réaction de dissolution de l'hydroxyde en milieu basique :

$$Zn(OH)_2(s) + 2\ HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$

avec : $$K = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}] \cdot c^0}{\omega^2} = K_s \cdot \beta_4 = 10^{-1,5}$$

■ Exprimons, en fonction du pH, les concentrations des espèces dans une **solution saturée en hydroxyde de zinc** :

$$K_s = \frac{[Zn^{2+}] \cdot \omega^2}{c^{03}} = \frac{[Zn^{2+}] \cdot K_e^2 \cdot c^0}{h^2}$$

d'où : $$\frac{[Zn^{2+}]}{c^0} = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^{02}} = 10^{11-2pH}$$

or : $$K = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}] \cdot c^0}{\omega^2}$$

d'où : $$\frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{c^0} = K \cdot \frac{\omega^2}{c^{02}} = K \cdot K_e^2 \cdot \frac{c^{02}}{h^2} = 10^{2pH-29,5}$$

■ Les valeurs limites du pH compatibles avec l'existence d'un précipité d'hydroxyde de zinc satisfont aux relations :

$$[Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] = C_{tra} \ ; \ \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{c^0} = 10^{2pH-29,5} \ ; \ \frac{[Zn^{2+}]}{c^0} = 10^{11-2pH}$$

soit, pour $C_{tra} = 1,0\ mol \cdot L^{-1}$:

$$10^{11-2pH} + 10^{2pH-29,5} \leqslant 1$$

On peut résoudre l'équation bicarrée en h, mais on peut aussi remarquer que les deux termes prennent, en général, des valeurs très différentes :

• supposons $[Zn^{2+}] >> [[Zn(OH)_4]^{2-}]$; l'équation devient : $10^{11-2pH} = 1$, dont la solution est $\mathbf{pH_1 = 5,5}$;

• supposons $[Zn^{2+}] << [[Zn(OH)_4]^{2-}]$; l'équation devient : $10^{2pH-29,5} = 1$, dont la solution est $\mathbf{pH_2 = 14,25}$.

Le *document* 23 présente les résultats de l'étude.

Zn^{2+}	$Zn(OH)_2(s)$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$

5,5 — 14,25 — pH

Doc. 23. *Différentes formes du zinc* (II) *selon le* pH *pour* $C_{tra} = 0,010\ mol \cdot L^{-1}$.

4.2.3. Étude du couple zinc (II)/zinc (0)

■ Entre pH = 0 et pH = 6,5 , la forme prédominante du zinc (II) est l'ion zinc Zn^{2+} ; écrivons la demi-équation électronique du couple zinc (II) / zinc (0) à pH = 0 et la formule de Nernst correspondante :

$$Zn^{2+} + 2\ e^- = Zn \quad \text{et} \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Zn^{2+}]}{c^0}$$

Sur la frontière entre les domaines du zinc (II) et du métal zinc, $[Zn^{2+}] = C_{tra}$; l'équation de cette frontière est alors, pour $C_{tra} = 1,0\ mol \cdot L^{-1}$:

$$\mathbf{E_1} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C_{tra}}{c^0} = \mathbf{-0,76\ V}$$

■ Pour $pH_2 \geqslant pH \geqslant pH_1$, l'hydroxyde de zinc (II) est présent ; dans la solution saturée, la concentration en Zn^{2+} est fixée par le produit de solubilité de $Zn(OH)_2$:

$$\frac{[Zn^{2+}]}{c^0} = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^{02}} = 10^{11-2pH}$$

L'expression de E_1, soit E'_1, s'en déduit(*) :

$$E'_1 = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log\left(\frac{K_s}{K_e^2} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^2\right)$$

À 298 K : $\mathbf{E'_1 = -0{,}43 - 0{,}059 \cdot pH \ (V)}$

(*) La quantité :

$$E^0_1 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{K_s}{K_e^2}$$

représente la valeur du potentiel du couple Zn (II) / Zn (0) à pH = 0 en considérant l'hydroxyde comme représentant du Zn (II) ; c'est le potentiel standard du couple $Zn(OH)_2(s)/Zn(s)$:

$$E^0(Zn(OH)_2/Zn) = -0{,}43 \text{ V}$$

■ Pour $pH \geqslant pH_2$, l'hydroxyde de zinc (II) n'est plus présent ; la forme prédominante du zinc (II) est l'ion tétrahydroxozincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Sur et au-dessus de la frontière entre les domaines du zinc II et du métal zinc :

$$[[Zn(OH)_4]^{2-}] = C_{tra}$$

La relation entre les concentrations $[[Zn(OH)_4]^{2-}]$ et $[Zn^{2+}]$ se déduit de β_4 :

$$[Zn^{2+}] = \frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^4 \cdot [[Zn(OH)_4]^{2-}] = \frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^4 \cdot C_{tra}$$

L'expression de E_1, soit E''_1 s'en déduit(**) :

$$E''_1 = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4} \cdot \frac{C_{tra}}{c^0} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^4\right)$$

Pour $C_{tra} = 1{,}0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$: $\mathbf{E''_1 = +0{,}43 - 0{,}118 \cdot pH \ (V)}$

(**) La quantité :

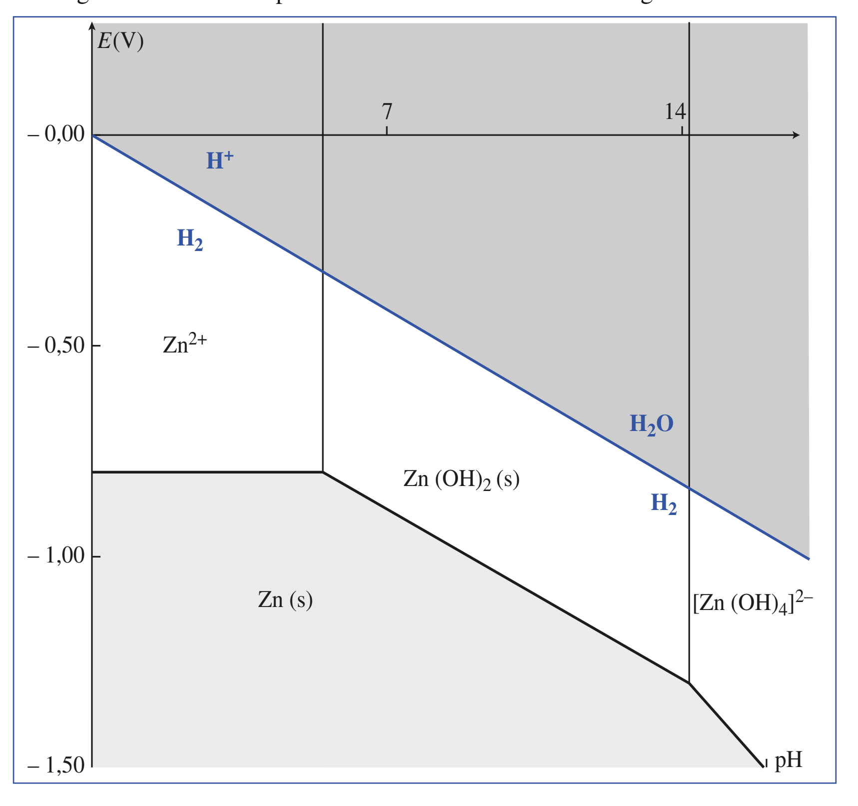
$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{1}{\beta_4 \cdot K_e^4}$$

représente la valeur du potentiel du couple Zn (II) / Zn (0) à pH = 0 en considérant l'ion complexe comme représentant du Zn (II) ; c'est le potentiel du couple $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn(s)$:

$$E^0([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn) = +0{,}43 \text{ V}$$

4.2.4. Tracé et conclusion

Le diagramme obtenu est présenté au *document* 24 avec le diagramme de l'eau.



◀ **Doc. 24.** *Diagramme E-pH du zinc à 25 °C pour $C_{tra} = 1{,}0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; superposition du diagramme de l'eau.*

Quel que soit le pH, le domaine d'existence du zinc métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints (*doc.* 24). Le zinc métal ne peut donc exister de manière stable au contact d'une solution aqueuse ; plus précisément, **les solutions aqueuses oxydent le zinc à l'état de zinc (II) en donnant un dégagement de dihydrogène**.

■ Les solutions d'acides à anion non oxydant (acide chlorhydrique, acide sulfurique dilué et froid, acide acétique) oxydent le métal selon la réaction de bilan :

$$Zn + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2\,H_2O$$

Si l'acide est en excès, le métal disparaît et l'on obtient une solution d'ions zinc (II).

4.3. Hydrométallurgie du zinc

4.3.1. Lixiviation

Définition : On appelle **lixiviation**, l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou alcaline.
Celle-ci est pratiquée sur de nombreux minerais : cuivre, zinc, uranium, aluminium.

Les minerais sulfurés de zinc (blende) subissent un *grillage* qui fournit de l'oxyde de zinc ZnO, mélangé à d'autres oxydes métalliques, des métaux précieux et de la gangue (*cf. chap.* 6 § 4.5.1). Cette *calcine* est traitée par une solution d'acide sulfurique (180 à 190 $g.L^{-1}$, soit environ 2 $mol.L^{-1}$). La dissolution est effectuée vers 55 à 65 °C, la chaleur étant apportée par la dissolution exothermique des oxydes.

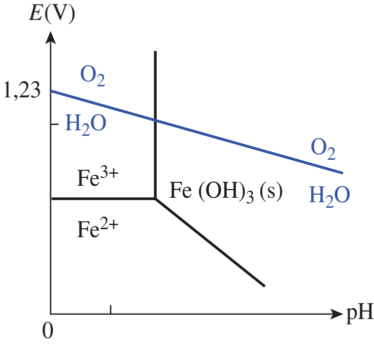
L'oxyde de zinc passe en solution selon la réaction :

$$ZnO + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 3\,H_2O$$

Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble ($pK_s = 7{,}8$). Les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que, en général, la gangue. La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation du pH.

4.3.2. Élimination des ions fer (III)

Lors de la lixiviation, le milieu est rendu oxydant par injection d'air ou de dioxygène ou par ajout de dioxyde de manganèse ou de permanganate de potassium. Cette opération a pour rôle principal d'oxyder les ions Fe^{2+}, éventuellement présents, en ions Fe^{3+} (*doc.* 25).



Doc. 25. *Le dioxygène* O_2 *peut oxyder les ions fer*(II) Fe^{2+}.

Une des difficultés de l'hydrométallurgie du zinc réside, pour les minerais riches en fer, ce qui est le cas de ceux actuellement exploités, dans l'élimination des ions fer (III). En effet, par élévation de pH, l'hydroxyde de fer (III), $Fe(OH)_3$, précipite dès que le pH devient supérieur à 2. Celui-ci peut être séparé d'une solution par décantation. Mais, si on souhaite, et cela est le cas industriellement, récupérer au maximum les ions Zn^{2+} de la solution, il est nécessaire de filtrer et de laver le précipité. Or, l'hydroxyde de fer (III) est très difficile, sinon impossible industriellement, à filtrer. Pour résoudre cette difficulté, plusieurs procédés sont utilisés qui permettent tous d'obtenir des précipités plus complexes, mais facilement filtrables : la solution obtenue contient moins de 1 $g.L^{-1}$ d'élément fer. Le précipité filtré contient d'autres impuretés comme le sulfate de plomb.

4.4. Cémentation de la solution

Après les lixiviations, la solution contient, outre les ions Zn^{2+}, un certain nombre de cations métalliques (*doc.* 26).

Couple	$[M^{2+}]$ ($mol.L^{-1}$)	E (V)
Cu^{2+}/Cu	0,008	+ 0,28
Ni^{2+}/Ni	10^{-4}	− 0,37
Co^{2+}/Co	10^{-4}	− 0,41
Cd^{2+}/Cd	0,005	− 0,47
Zn^{2+}/Zn	2,3	− 0,75
Mn^{2+}/Mn	0,09	− 1,20

Doc. 26. *Composition moyenne de la solution obtenue après les lixiviations acide et neutre. Les potentiels des couples intervenant lors de la* cémentation *ont été calculés pour cette composition.*

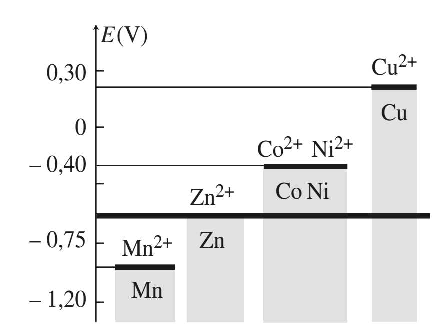
L'élimination de la plupart d'entre eux est effectuée par *cémentation*, c'est-à-dire par réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers.

Le *document* 27 montre que tous les ions, à l'exception des ions Mn^{2+} et Zn^{2+}, seront réduits selon la réaction (avec M = Cu, Cd, Ni, Co) :

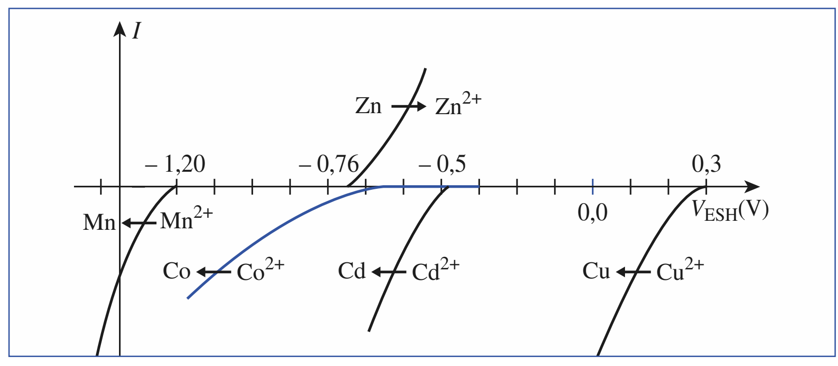
$$Zn + M^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + M$$

Les ions Cu^{2+} et Cd^{2+} sont très facilement réduits, cela est plus difficile pour Ni^{2+} et Co^{2+} qui demandent la présence d'activateurs et une température de 75 à 95 °C.

Le *document* 28 montre que l'aspect cinétique de ces phénomènes est facilement interprété grâce aux courbes intensité-potentiel des différents couples.



Doc. 27. *Le couple* Zn^{2+} / Zn, *dont les espèces sont en excès, impose son potentiel aux autres couples .*



Doc. 28. *Les courbes intensité-potentiel montrent que tous les phénomènes observés sont conformes aux prévisions thermodynamiques ; elles permettent, de plus, d'interpréter les différentes vitesses de réaction observées.*
La courbe relative à la réduction des ions Ni^{2+} *est semblable à celle relative à la réduction des ions* Co^{2+}.

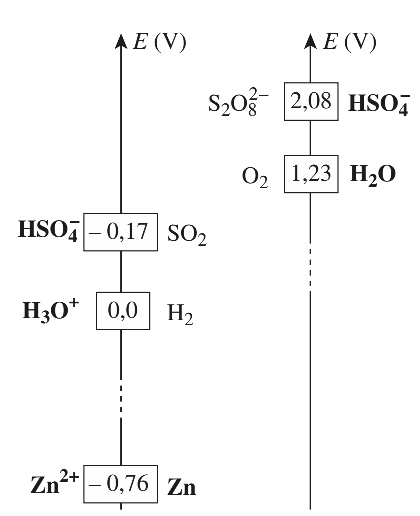
Ces métaux se déposent sur les particules de zinc, d'environ trente micromètres de diamètre. La quantité de zinc utilisée dépend de la teneur en impuretés, elle varie de 25 à 50 kg/t de Zn produit. La *cémentation* est réalisée, en continu, durant plusieurs heures (de une à huit heures). Une filtration sur toile très fine permet de récupérer les particules de zinc enrobées par les métaux déposés. Ce solide, appelé *cément*, est traité afin de récupérer les métaux contenus et en particulier le zinc.

4.5. Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc et d'acide sulfurique

Avant d'étudier l'aspect industriel de l'électrolyse, étudions ses aspects thermodynamiques et cinétiques.

4.5.1. Prévision des réactions aux électrodes

Considérons une solution de sulfate de zinc (II) à 2 mol . L^{-1} acidifiée par de l'acide sulfurique à 1,5 mol . L^{-1} ; son pH est voisin de 0 et elle contient essentiellement des molécules d'eau et des ions hydronium H_3O^+, hydrogénosulfate HSO_4^- et zinc (II) Zn^{2+}. Effectuons son électrolyse entre une cathode en zinc très pur et une anode inattaquable, par exemple en platine. Les quatre espèces présentes dans la solution appartiennent à cinq couples rédox dont les potentiels standard figurent sur le *document* 29 :



Doc. 29. *Potentiels standard des couples pouvant intervenir lors de l'électrolyse d'une solution sulfurique de zinc* (II). *Les espèces en gras sont celles qui sont initialement présentes dans la solution.*

■ Deux oxydations peuvent avoir lieu à l'anode, celle des ions hydrogénosulfate HSO_4^- en ions peroxodisulfate, $S_2O_8^{2-}$, et celle des molécules d'eau selon les demi-équations :

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + \frac{1}{2}O_2 \qquad E^0 = +\,1{,}23\ V$$

$$2\,HSO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \qquad E^0 = +\,2{,}08\ V$$

Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle de l'eau en dioxygène.

■ Trois réductions peuvent avoir lieu à la cathode, celle des ions hydronium en dihydrogène, celle des ions zinc en métal zinc et celle des ions hydrogénosulfate HSO_4^- en dioxyde de soufre selon :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0{,}00\ \text{V}$$
$$HSO_4^- + 3\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow SO_2 + 5\,H_2O \qquad E^0 = +\,0{,}17\ \text{V}$$
$$Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn \qquad E^0 = -\,0{,}76\ \text{V}$$

Du seul point de vue thermodynamique, la réduction la plus facile à réaliser est celle des ions hydrogénosulfate HSO_4^- en dioxyde de soufre SO_2.

■ Du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles à réaliser sont donc :
- à l'anode : $3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + \frac{1}{2}\,O_2$
- à la cathode : $HSO_4^- + 3\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow SO_2 + 5\,H_2O$

4.5.2. Utilisation des courbes intensité-potentiel

L'aspect des courbes intensité-potentiel des systèmes étudiés est représenté au *document* 30 ci-après. On note que la courbe correspondant à la réduction de HSO_4^- en SO_2 n'y figure pas. En effet, quels que soient le pH de la solution et l'électrode utilisée, la réduction électrochimique du soufre (VI) en soufre (IV), c'est-à-dire :

$$HSO_4^- \longrightarrow SO_2 \quad ; \quad SO_4^{2-} \longrightarrow HSO_3^- \quad \text{ou} \quad SO_3^{2-}$$

n'est jamais observée ; cette réaction est ralentie par une très forte surtension (*doc.* 31 ci-après) qui traduit l'importance des changements de structure correspondants.

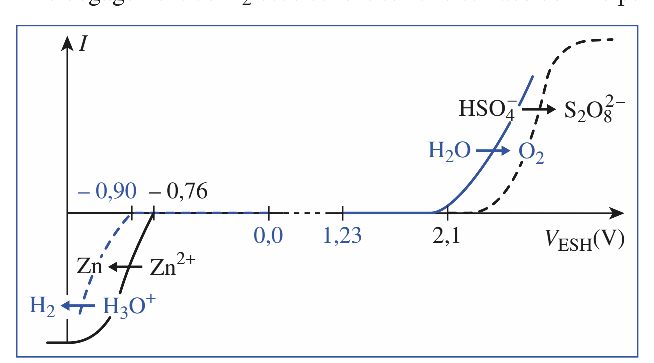
Quand on diminue V_C, la réduction du solvant (ou d'autres oxydants) intervient toujours avant celle du soufre (VI).

■ **À l'anode**

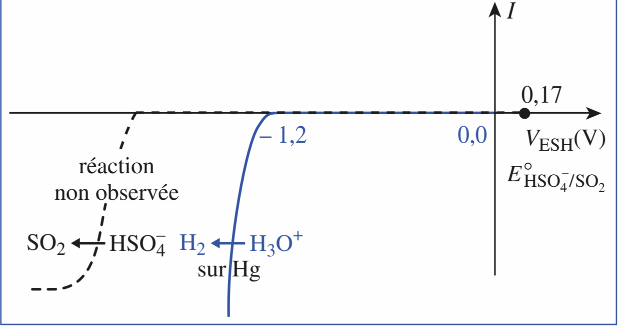
Bien que le couple O_2/H_2O soit toujours lent, sa surtension anodique ne suffit pas à compenser l'écart entre les potentiels des couples O_2/H_2O et $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$.

■ **À la cathode**

- Aucune surtension à vide n'entrave la réduction des ions zinc (II) qui commence dès que V_C devient inférieur à – 0,76 V.
- Le dégagement de H_2 est très lent sur une surface de zinc pur ou de plomb.



Doc. 30. *Courbes intensité-potentiel pour les systèmes mis en jeu lors de l'électrolyse d'une solution sulfurique de zinc* (II). *Sur* Zn *pur,* η_{0c} *pour le couple* H_3O^+/H_2 *est de l'ordre de* – 0,9 V*;*
η_{0a} *pour le couple* O_2/H_2O *est de l'ordre de* 0,62 V*, tandis que* η_{0a} *pour le couple* $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$ *est faible.*



Doc. 31. *En solution aqueuse, les ions* HSO_4^- *ne sont pas* électroactifs *pour la réduction.*
Même avec une cathode de mercure sur laquelle la surtension cathodique de réduction des ions H_3O^+ *est de l'ordre de* –1,2 V*, la réduction électrochimique des ions* HSO_4^- *n'est pas observée ; la surtension cathodique de la réduction des ions* $HSO_4^- \longrightarrow SO_2$ *est donc inférieure à* – 1,37 V *!*

4.5.3. Conclusion

■ Si on se contente d'une faible densité de courant, le bilan de l'électrolyse est donc le suivant :

• à l'anode : $3\ H_2O \longrightarrow 2\ H_3O^+ + 2\ e^- + \frac{1}{2}\ O_2$

• à la cathode : $Zn^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Zn$

À l'anode, la cinétique n'intervient que pour augmenter la tension de seuil d'oxydation, mais elle ne modifie pas la nature du réactif qui subit cette oxydation.

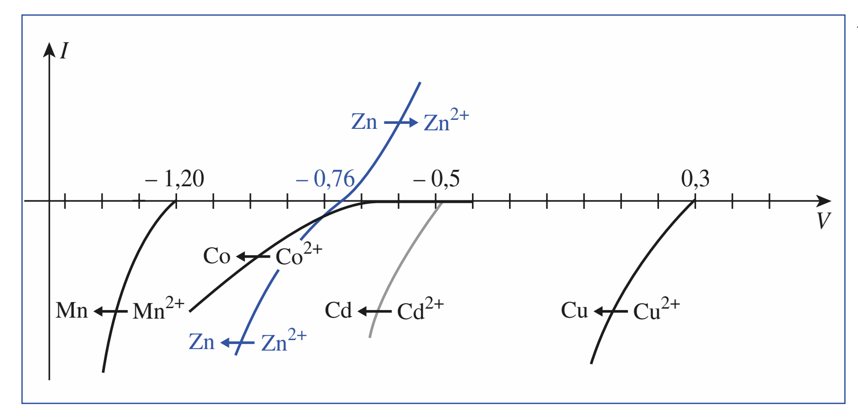
La réaction cathodique, en revanche, est sous contrôle cinétique : la réaction observée la première n'est pas la plus facile thermodynamiquement (c'est-à-dire celle de l'oxydant le plus fort), mais la plus rapide.

4.5.4. Conditions de l'électrolyse industrielle

4.5.4.1. Nécessité de la cémentation

Mettons en évidence la nécessité de la purification par cémentation présentée au *paragraphe* 4.4. ; supposons que la solution à électrolyser contiennent ces impuretés.

D'après le *document* 32, la réduction cathodique de la majorité d'entre elles est plus facile que celle des ions Zn^{2+}.



Doc. 32. *Courbes intensité-potentiel pour la réduction cathodique des différents ions présents avant cémentation. Dans ces tracés nous avons admis que les paliers de diffusion n'étaient pas atteints pour les réactions de réduction des ions métalliques.*

Le dépôt cathodique obtenu est donc du zinc impur, ce qui a un double inconvénient :

• d'une part, cela risque de rendre nécessaire une opération supplémentaire de purification du métal ;

• d'autre part, cela diminue la surtension cathodique du couple H_3O^+/H_2. Une part croissante du courant d'électrolyse est alors consommée par cette réaction parasite, ce qui diminue le rendement en courant de l'opération.

4.5.4.2. Électrolyse

■ Après cémentation, la concentration de chacun des ions Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+} dans la solution est, en général, inférieure à 10^{-5} mol.L^{-1}. La solution de Zn^{2+} est ainsi purifiée des ions susceptibles de se déposer, par électrolyse, en même temps que le métal Zn.

■ L'électrolyse est réalisée dans des cuves en ciment revêtues de polychlorure de vinyle, vers 30 à 40 °C. Les anodes sont en plomb, inattaquables en milieu sulfate ; les cathodes sont en aluminium. La solution contient initialement environ 2,5 mol.L^{-1} d'ions Zn^{2+} et 2 mol.L^{-1} d'acide sulfurique H_2SO_4.

■ La tension U_{AC} est comprise entre 3,2 et 3,7 V pour une densité de courant de 400 à 700 A.m^{-2}. Les réactions suivantes ont lieu :

• à l'anode : $3\ H_2O \longrightarrow 2\ H_3O^+ + 2\ e^- + \frac{1}{2}\ O_2$

• à la cathode : $Zn^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Zn$

Pour de telles densités du courant, cette tension se décompose en :

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_A - \eta_C)(I)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{R \cdot I}_{\text{ohmique}}$$

soit : $3{,}50 \approx (1{,}23 - (-0{,}76)) + (0{,}60 - (-0{,}15)) + 0{,}75$ (en V)

■ Le rendement en courant est voisin de 0,9 et la consommation d'énergie est de 3,0 à 3,5 MWh par tonne de Zn produit.

Le dépôt de métal Zn sur la cathode est décollé, en général, toutes les quarante-huit heures par *pelage* (ou *stripping*).

La production, par cellule, peut atteindre 3 $t \cdot j^{-1}$ avec, par cellule, jusqu'à 86 cathodes de 1,6 m^2 (simple face). Le zinc obtenu très pur (99,995 %) contient moins de 50 ppm d'impuretés, la principale étant le plomb (qui provient des anodes). Il n'a pas besoin de subir un raffinage ultérieur.

La solution, après épuisement partiel (au 2/3) des ions Zn^{2+} et régénération de l'acide à l'anode, est recyclée en amont des lixiviations neutre et acide.

Remarque : Les ions Mn^{2+} *qui restent dans la solution s'oxydent en* MnO_2 *sur l'anode en plomb.*

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 8 et 10.***

5 Corrosion humide (MP-MP*)

La *corrosion* désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

Elle est dite *sèche* lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution ; elle est dite *humide*, dans le cas contraire.

5.1. Facteurs de corrosion humide

■ Mise en évidence expérimentale

Quatre clous en acier, dégraissés avec du dichlorométhane, sont placés chacun dans un tube à essai (*doc.* 33). On ajoute alors :

• dans le premier tube, quelques cristaux de chlorure de calcium anhydre, qui ont la propriété d'absorber la vapeur d'eau ;

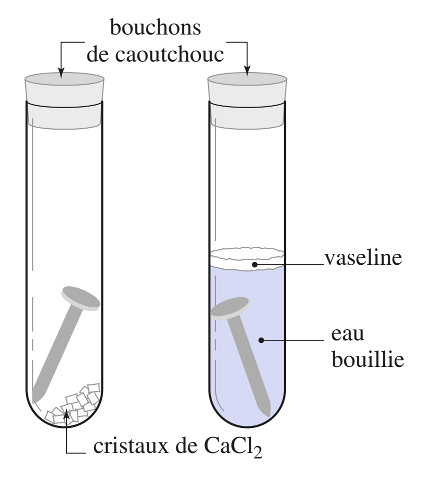
• dans le deuxième, de l'eau, portée pendant quelques minutes à ébullition afin de la désaérer, et de la vaseline qui forme une couche à la surface de l'eau (en se refroidissant, cette couche constitue un bouchon qui empêche tout contact entre la solution et l'air) ;

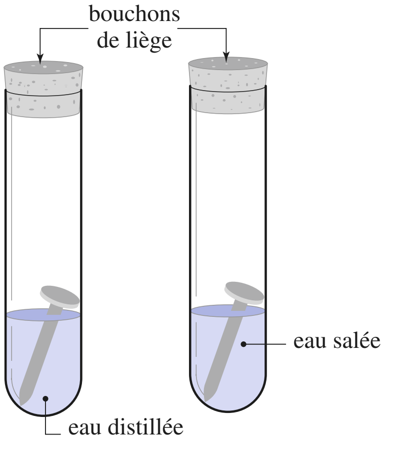
• dans le troisième, de l'eau distillée, de manière à couvrir le clou à moitié ;

• dans le quatrième, de l'eau salée en quantité semblable.

On bouche soigneusement les deux premiers tubes, plus légèrement les deux autres. La corrosion étant toujours lente, on laisse reposer les tubes pendant 24 h, au moins, avant d'examiner leur contenu.

On constate que le premier clou semble inattaqué ; en revanche, des traces brunes de rouille sont visibles sur les autres. La quantité de rouille formée croît lorsque l'on passe du deuxième au troisième tube et du troisième au quatrième.





Doc. 33. *Mise en évidence des différents facteurs de corrosion humide.*

■ **Conclusion**

La présence simultanée de dioxygène et d'eau est un facteur favorable à la corrosion ; il en est de même de la présence d'ions, même s'ils ne participent pas au bilan des réactions.

Or, l'atmosphère terrestre contient toujours un peu de vapeur d'eau ; par condensation sur les pièces métalliques, cette vapeur forme un film d'eau chargé de diverses substances présentes dans l'atmosphère (O_2, CO_2, …). Tous les facteurs de la corrosion humide sont alors réunis.

Dans ce qui suit, nous examinerons les différents types de corrosion humide, puis les conditions thermodynamiques et cinétiques permettant d'en protéger les métaux, et plus particulièrement le fer et ses alliages.

5.2. Corrosion uniforme

On parle de corrosion *uniforme* lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Selon les conditions de pH, le métal peut, soit passer en solution sous forme de cations, soit se recouvrir d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.

La facilité thermodynamique de corrosion d'un métal donné en fonction du pH est bien visualisée par le diagramme potentiel-pH ; la corrosion étant un phénomène étalé dans le temps, les concentrations des espèces métalliques produites sont généralement faibles : les diagrammes sont donc tracés avec une concentration de travail égale à 1 μmol.L^{-1}.

Par ailleurs, l'expérience montre que les solides qui se forment sont le plus souvent des oxydes et non les hydroxydes car, si ceux-ci se forment plus rapidement, ils sont généralement moins stables que les oxydes correspondants. Ainsi, dans le cas du fer, l'oxyde Fe_2O_3 apparaît à la place de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$.

En revanche, l'oxyde de fer (II) FeO n'est pas stable (*cf. chapitre* 6, *doc.* 25) à la température ordinaire et n'est donc pas pris en compte.

Application 3

Diagramme *E*-pH du fer pour la corrosion

Tracer le diagramme du fer adapté à l'étude de la corrosion.

• *Les espèces prises en compte pour ce diagramme sont :* Fe(s) ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Fe_2O_3(s).

• *Convention sur la concentration totale :*

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = C_{tra} = 10^{-6}\ \text{mol.L}^{-1}$$

• *Les données nécessaires au tracé à 298 K sont les potentiels rédox standard et la constante K_1 de l'équilibre :*

$$2\,Fe^{3+} + 9\,H_2O = Fe_2O_3(s) + 6\,H_3O^+$$

Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E^0_1 = 0{,}77$ V ; Fe^{2+}/Fe(s) : $E^0_2 = -0{,}44$ V ;

$$K_1 = \frac{h^6}{[Fe^{3+}]^2 \cdot c^{0 4}}\text{, avec } pK_1 = -1{,}44\ .$$

A - Étude du couple fer (III) / fer (II)

La limite de précipitation de Fe_2O_3(s) correspond à la vérification simultanée des deux relations :

$$[Fe^{3+}] = C_{tra} \quad \text{et} \quad K_1 = \frac{h^6}{[Fe^{3+}]^2 \cdot c^{0 4}}$$

Pour $C_{tra} = 1{,}0\ \mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mathbf{pH_1} = 1{,}76 \approx \mathbf{1{,}8}$.

• Pour $pH < pH_1$, la demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante sont :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \text{et} \quad E_1 = E^0_1 + 0{,}059 . \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

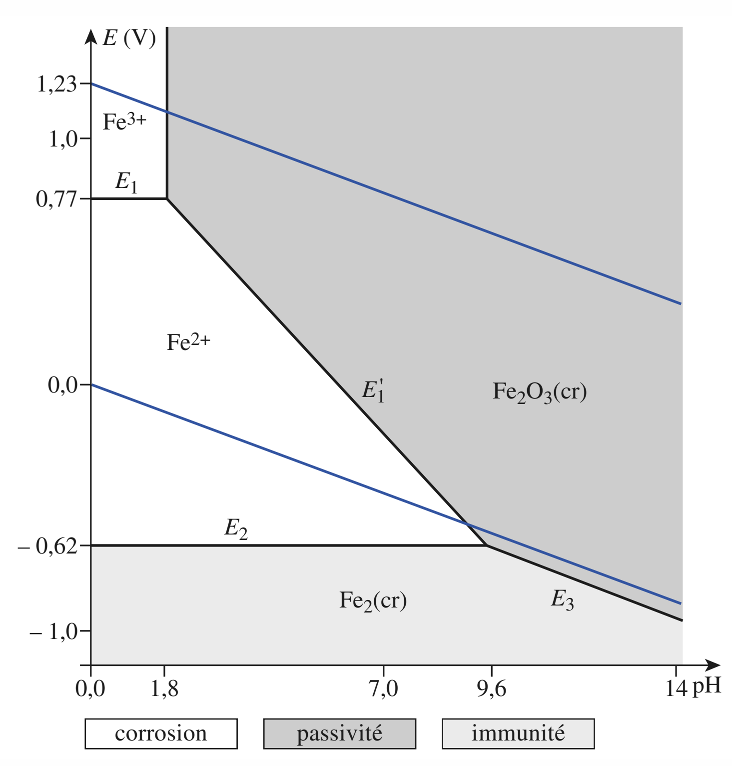
• Sur la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} :

$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_{tra}/2$; alors : $E_1 = E^0_1 = 0{,}77$ V .

• Pour $pH > pH_1$, la concentration en Fe^{3+} est fixée par la constante K_1 :

$$[Fe^{3+}] = \frac{h^3}{\sqrt{K_1} \cdot c^{0\,2}}$$

De plus, la concentration en Fe^{3+} décroît très rapidement quand le pH augmente à partir de pH_1.



Doc. 34. *Diagramme potentiel*-pH *pour l'étude de la corrosion du fer* *(* $C_{tra} = 1{,}0\ \mu mol \cdot L^{-1}$ *).*
Ce diagramme met en évidence l'existence des trois domaines : immunité *;* corrosion *;* passivité.

On considère donc que :

$$[Fe^{2+}] = C_{tra} - [Fe^{3+}] \approx C_{tra}$$

L'expression de E_1, soit E'_1, s'en déduit :

$$E'_1 = E_1^0 + 0{,}059 \cdot \log\left(\frac{1}{\sqrt{K_1}} \cdot \left(\frac{h}{c^0}\right)^3 \cdot \frac{c^0}{C_{tra}}\right)$$

Pour $C_{tra} = 1{,}0\ \mu mol \cdot L^{-1}$:

$$\boldsymbol{E'_1 = 1{,}08 - 0{,}177 \cdot pH\ \ (V)}$$

B - Étude du couple fer (II)/fer (0)

La demi-équation électronique de ce couple et la formule de Nernst correspondante sont :

$$Fe^{2+} + 2\,e^- = Fe(s)$$

et : $$E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{[Fe^{2+}]}{c^0}$$

Pour $C_{tra} = 1{,}0\ \mu mol \cdot L^{-1}$:

$$\boldsymbol{E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{C_{tra}}{c^0} = -\,0{,}62\ V}$$

C - Étude du couple fer (III)/fer (0)

$E_1 = E_2$ pour $pH = 9{,}6 = pH_2$.

Pour $pH \geqslant pH_2$, il faut considérer le couple :

$$Fe_2O_3(s) + 6\,H_3O^+ + 6\,e^- = 2\,Fe + 9\,H_2O$$

La droite correspondante peut être tracée par continuité ; sa pente est de – 0,059.

L'équation complète de ce segment est :

$$\boldsymbol{E_3 = -\,0{,}05 - 0{,}059 \cdot pH\ \ (V)}$$

Le diagramme est tracé au *document* 34.

Conclusion :

Sur le diagramme obtenu au *document* 34, chacune des espèces considérées possède un domaine d'existence ou de prédominance par rapport à ses voisines, mais les ions Fe^{2+} ont tendance à se dismuter en milieu basique. Le diagramme *E*-pH de l'eau indique que, même pour cette concentration de tracé, le fer métal ne peut pas coexister avec une phase aqueuse.

Mais, l'expérience montre que, dans la zone d'existence de $Fe_2O_3(s)$, le métal fer semble stable. En fait, le métal a subi une *corrosion uniforme* qui l'a recouvert d'une couche quasi invisible de $Fe_2O_3(s)$. Cette couche, adhérente et imperméable, empêche tout contact entre le métal et la solution, ce qui interdit la poursuite de l'attaque en profondeur : on dit que **le fer est *passivé* par la couche d'oxyde Fe_2O_3**.

Ce phénomène est assez général :

On peut souvent définir, sur le diagramme *E*-pH d'un élément métallique, trois domaines :
- **le domaine d'*immunité* où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine ;**
- **le domaine de *corrosion* où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal ;**
- **le domaine de *passivité* où une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais où l'oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure infiniment lente.**

5.3. Corrosion différentielle

Dès que le mélange réactionnel n'est pas parfaitement homogène, apparaît une corrosion dite *différentielle* car elle s'exerce de manière différente dans les différentes zones du système.

5.3.1. Mise en évidence du caractère électrochimique de la corrosion différentielle

Expériences

Préparons une solution aqueuse contenant environ 25 $g.L^{-1}$ de chlorure de sodium (*eau de mer* artificielle) et 1 $g.L^{-1}$ d'hexacyanoferrate (III) de potassium ($[Fe(CN)_6]^{3-}$ + 3 K^+). Les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ peuvent mettre en évidence les ions Fe^{2+} en donnant un précipité bleu, le *bleu de Turnbull* $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Ajoutons enfin quelques millilitres d'une solution de phénolphtaléine et 10 $g.L^{-1}$ d'agar-agar pour rendre le mélange moins fluide. Chauffons ce mélange.

Sur une plaque d'acier, préalablement dégraissée et décapée, posons une grosse goutte de la solution précédente. Par ailleurs, au fond d'un bécher, disposons un clou dégraissé et recouvrons-le avec la solution. Examinons le résultat une vingtaine de minutes après (*doc.* 35).

Interprétation des expériences

Les deux expériences présentées montrent que la corrosion du fer s'accompagne de la formation, en des endroits différents, d'ions Fe^{2+} et HO^-. Les ions fer (II) proviennent évidemment de l'oxydation du fer selon la demi-équation :

$$Fe \longrightarrow 2\,e^- + Fe^{2+}$$

Les ions hydroxyde peuvent provenir soit de la réduction de l'eau selon (1), soit de celle du dioxygène dissous selon (2) :

$$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow 2\,HO^- + H_2 \qquad \textbf{(1)}$$

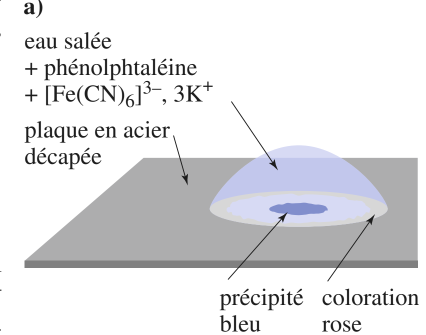
$$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow 2\,HO^- \qquad \textbf{(2)}$$

cette deuxième réaction prédominant dès que la quantité de dioxygène est suffisante.

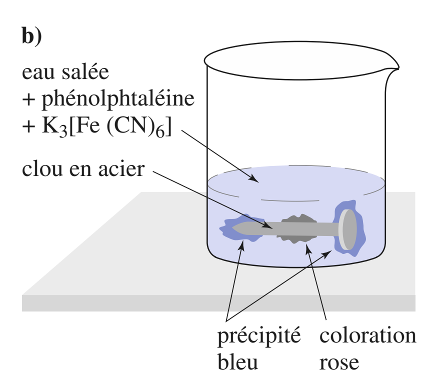
Les électrons mis en jeu passent de la zone d'oxydation du fer à la zone de réduction du dioxygène en se déplaçant à l'intérieur de la pièce métallique (*doc.* 36), tandis qu'un déplacement d'ions vient fermer le circuit des charges électriques.

La présence initiale d'ions Na^+ et Cl^- dans la solution en contact avec le métal rend cette solution plus conductrice, ce qui accélère la corrosion du métal.

a)



b)



Doc. 35. *Un précipité bleu indique la formation d'ions* Fe^{2+}*, c'est-à-dire l'oxydation du fer, tandis que la coloration rose met en évidence les ions* HO^- *formés.*

a) *L'expérience, dite de la* goutte d'Evans*, montre que les ions* Fe^{2+} *et* HO^- *se forment dans des régions différentes, respectivement situées au centre et à la périphérie de la goutte.*

b) *L'oxydation du fer se produit à la tête et à l'extrémité du clou tandis que les ions hydroxyde* HO^- *apparaissent dans sa partie centrale.*

Les deux expériences montrent donc que **l'oxydation du fer et la réduction du dioxygène ont lieu simultanément, mais dans des zones différentes.**

Cette situation est semblable à celle qui caractérise les générateurs électrochimiques : les réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction s'y déroulent en des lieux différents, les charges circulant sous la forme d'électrons dans les électrodes et les fils de jonction, et sous la forme d'ions dans les solutions et le pont de jonction.

Par analogie, on appelle **micropile**, le dispositif responsable de la corrosion dans un cas semblable :

La corrosion qui fait intervenir des *micropiles* est dite *électrochimique*, car, contrairement à une réaction chimique, elle se produit *sans transfert direct* des électrons du réducteur vers l'oxydant.

• La région correspondant au pôle positif de la micropile, la cathode, est celle où se déroule la réduction.

• La région correspondant au pôle négatif de la micropile, l'anode, est celle où se déroule l'oxydation.

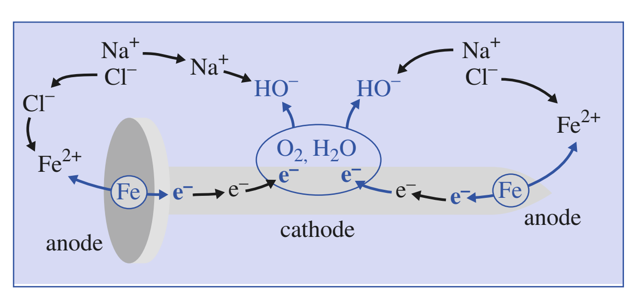
5.4. Facteurs favorisant la corrosion différentielle

Interprétation des expériences

• Dans le cas du clou, les régions anodiques, où le métal est oxydé, sont la tête et la pointe du clou. Par rapport au reste du clou, ces deux zones ont été soumises à des contraintes mécaniques supplémentaires dues à l'écrouissage, ce qui les a rendues plus sensibles à la corrosion.

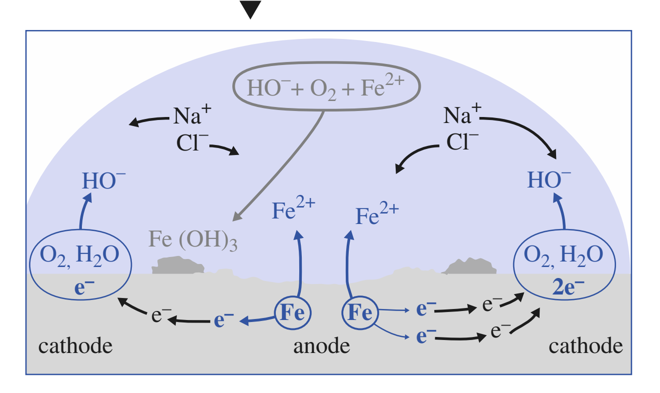
• Dans le cas de la goutte, l'anode est située en son centre, la cathode à sa périphérie. Or, la plaque métallique est homogène sur toute la surface de la goutte. Ce qui distingue les zones anodique et cathodique ne réside donc pas dans le métal, mais dans la solution à son contact ; la région périphérique de la goutte offre à l'atmosphère une surface de contact plus grande que sa région centrale. Le dioxygène s'y dissout donc plus facilement.

C'est le gradient de concentration en dioxygène qui détermine la nature électrochimique des différentes zones de la goutte : **la région cathodique est celle où la concentration en dioxygène dissous est la plus forte, la zone anodique celle où cette concentration est la plus faible.** La réaction qui se produit tend à faire disparaître cette différence (*doc.* 37).



Doc. 36. *Réactions électrochimiques (→) et circulation des porteurs de charge (→) au cours de la corrosion du clou.*

Doc. 37. *Réactions électrochimiques (→) et chimiques (→) dans l'expérience de la* goutte d'Evans.
La formation d'un anneau de rouille entre les zones anodique et cathodique s'effectue en deux étapes : les ions Fe^{2+} *et* HO^-*, qui migrent en sens inverse, se rencontrent dans la zone intermédiaire pour donner un précipité d'hydroxyde de fer* (II), $Fe(OH)_2$. *Celui-ci est ensuite rapidement oxydé par le dioxygène dissous en hydroxyde de fer* (III), $Fe(OH)_3$, *de couleur rouille.*



■ **Généralisation**

Toutes les causes d'hétérogénéité du système interviennent :

• contact entre deux métaux différents ou gradient de composition dans le cas d'un alliage ;

• gradient de composition de la solution, notamment teneur en dioxygène dissous ;

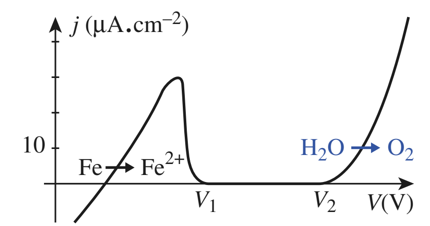
• gradient de température ;

• surface relative des anodes et des cathodes. Une grande cathode associée à une petite anode conduit à une densité de courant anodique très élevée et donc à une corrosion localisée, par piqûres par exemple.

6 Méthodes de protection contre la corrosion (MP-MP*)

6.1. Retour sur le phénomène de passivité

Certains métaux peuvent, en présence d'un oxydant, former à leur surface un film d'oxyde fin, adhérent et continu. Ils sont pratiquement inertes même dans des milieux agressifs comme le milieu marin. C'est le cas du chrome, de l'aluminium, du titane, … Ils sont utilisés dans la pratique, soit purs, soit sous forme d'alliages. Cette propriété est mise en œuvre pour la protection de l'acier (*doc.* 38).



Doc. 38. *Mise en évidence de la passivation d'un acier grâce à la courbe intensité-potentiel.*

Une électrode en acier à 17 % de chrome est plongée dans l'acide sulfurique H_2SO_4 *à 5 mol.L*$^{-1}$. *Le pic de la courbe correspond à la formation du film d'oxyde, puis j décroît brusquement pour devenir très faible quand le film est formé. L'alliage est* passivé *au-dessus du potentiel* V_1. *Pour le potentiel* V_2, *apparaît le dégagement de dioxygène caractéristique de l'oxydation de l'eau.*

L'acier ordinaire est un alliage de fer et de carbone contenant de 0,15 % à 0,85 % (en masse) de carbone ; la présence de carbone améliore beaucoup les propriétés mécaniques du fer sans pour autant réduire sa vulnérabilité à la corrosion.

En revanche, si l'on ajoute du chrome au fer, l'alliage obtenu résiste beaucoup mieux à la corrosion. Dès que le pourcentage massique en chrome dépasse 12 % environ, on obtient de l'**acier inoxydable**.

En général, les aciers inoxydables contiennent, en plus du chrome, des métaux comme le nickel ou le molybdène ; le chrome et le nickel coûtant cher, les aciers inoxydables sont réservés à des usages particuliers. 85 % de l'acier utilisé est donc de l'acier ordinaire qu'il est nécessaire de protéger contre la corrosion.

6.2. Traitements de surface

La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air ou avec une solution, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable. Il existe plusieurs traitements protecteurs de ce type :

• L'application d'un revêtement non métallique : émail, peinture, vernis, film de matière plastique…

• Le dépôt d'une couche d'un autre métal, résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé, soit par électrolyse (*chromage*, *nickelage*, *argenture*, *zingage*…), soit par immersion dans un bain de métal fondu (*galvanisation*).

• La formation d'une couche superficielle protectrice grâce à une réaction chimique : en plongeant une pièce d'acier dans une solution chaude contenant des ions phosphate ou de l'acide phosphorique, H_3PO_4, on provoque l'apparition d'une couche de phosphate de fer imperméable. Cette opération, la *parkérisation*, est utilisée dans l'industrie automobile pour protéger les carrosseries.

Remarque : Dans le cas de l'aluminium, une couche superficielle d'oxyde se forme spontanément. Cependant, afin de renforcer la protection de l'aluminium, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par anodisation*, c'est-à-dire, au cours*

d'une électrolyse où la pièce d'aluminium joue le rôle d'anode. L'aluminium anodisé *est de plus en plus utilisé dans la construction.*

▶ ***Pour s'entraîner : ex. 12.***

6.3. Défauts ponctuels du revêtement

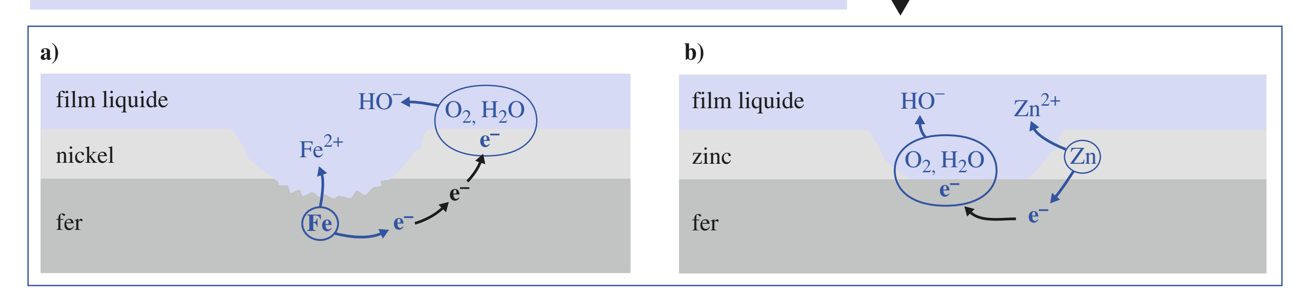
Il arrive que la couche protectrice présente quelques défauts ponctuels, soit que le revêtement n'ait pu adhérer parfaitement au fer, soit qu'un choc ait provoqué une destruction locale de cette couche. Le fer se trouve donc à nouveau au contact du milieu corrosif. Pourtant, sa corrosion n'est pas certaine :

• Lorsque le revêtement est non métallique, il ne peut participer à des réactions électrochimiques. Aux endroits où celui-ci a disparu, le fer est donc attaqué, comme en l'absence de protection.

• Lorsque le revêtement est métallique, une micropile se forme dans la zone où le fer a été mis à nu. Si le métal de couverture est moins réducteur que le fer (c'est le cas du nickel, du chrome, de l'étain, …), ce dernier joue le rôle d'anode et subit une corrosion accélérée (*doc.* 39a). En revanche, si le métal de couverture est plus réducteur que le fer (c'est le cas du zinc), le fer joue le rôle de cathode et reste inattaqué (*doc.* 39b).

Conclusion :
Si le revêtement protecteur est constitué d'un métal plus réducteur que le fer, celui-ci est protégé, même si la couche n'est pas parfaitement imperméable. La protection est assurée tant que la couche n'est pas totalement détruite. Dans tous les autres cas, les défauts du revêtement protecteur sont autant de centres de corrosion du fer.

Doc. 39. *Réactions électrochimiques autour d'un défaut de la couche métallique protectrice.*
a) *Lorsque le fer est moins noble (plus réducteur) que le métal protecteur, celui-ci devient, en présence d'un défaut de la couche protectrice, un auxiliaire de la corrosion.*
b) *Lorsque le fer est plus noble (moins réducteur) que le métal protecteur, ce dernier « se sacrifie » pour protéger le fer.*



6.4. Mise en œuvre du zinc pour la protection de l'acier

Près de 40 % de la production française de zinc est utilisée pour lutter contre la corrosion.

6.4.1. Dépôt d'une couche de zinc

Bien que le zinc ($E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V) soit plus réducteur que le fer ($E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44$ V), le zinc résiste mieux à la corrosion atmosphérique car il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate de zinc, adhérente et imperméable, qui protège le métal d'une attaque approfondie. De plus, comme cela a été mentionné au *paragraphe* 6.3., la présence de fissures dans la couche de zinc ne fait pas disparaître la protection de l'acier, d'autant plus que les produits d'oxydation du zinc provoquent souvent le colmatage des fissures.

Le dépôt d'une couche de zinc peut être effectué de plusieurs manières dont les deux principales sont la *galvanisation* et l'*électrozingage*.

Galvanisation

La *galvanisation* consiste à recouvrir l'acier d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain de zinc fondu. Cette méthode, utilisée depuis le milieu du XIXe siècle, repose sur la différence des températures de fusion du zinc (θ_{fus} = 419 °C) et du fer (θ_{fus} = 1 535 °C). Avant l'immersion, la pièce en acier a été dégraissée, décapée, préchauffée…

La température du bain de zinc, voisine de 450 °C, est suffisante pour que les deux métaux diffusent l'un dans l'autre en formant plusieurs couches d'alliages.

Électrozingage

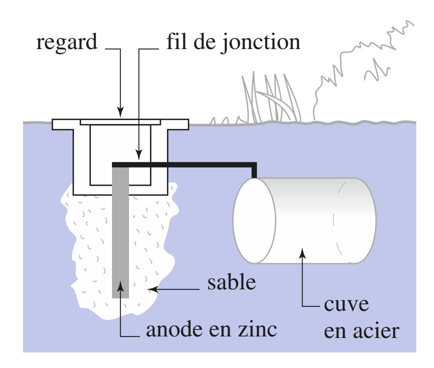
Dans cette méthode, de plus en plus employée, le dépôt de zinc est électrolytique. La pièce à zinguer joue le rôle de cathode. Le bain électrolytique est une solution concentrée de zinc (II), en général sous forme complexée, $[ZnCl_4]^{2-}$ ou $[Zn(OH)_4]^{2-}$, et l'anode est en zinc très pur. La teneur en zinc (II) du bain est maintenue constante par *dissolution* de l'anode. Afin d'obtenir un dépôt adhérent et bien cristallisé, on opère avec des densités de courant de l'ordre de quelques centaines d'ampères par m^2. L'épaisseur du dépôt est en général comprise entre 5 et 10 μm.

6.4.2. Protection par anode *sacrificielle*

Dans une micropile, le fer est corrodé là où il joue le rôle d'une anode fournissant les électrons nécessaires à la réduction des agents de corrosion, tels que le dioxygène. Pour le protéger, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue désormais le rôle de cathode ; le fer reçoit alors un courant d'électrons, de sorte que le dioxygène est réduit à son contact sans que lui-même soit attaqué. Il suffit, pour cela, de le relier à un métal plus réducteur que lui qui subit l'oxydation à sa place. Ce métal constitue une anode qui se corrode peu à peu : c'est une anode *sacrificielle*.

Ainsi, les coques en acier des navires ou les conduites enterrées sont protégées par des électrodes de zinc convenablement disposées (*doc.* 40).

Remarque : Il est possible de réaliser la protection du fer en l'incluant dans un circuit où le sens du courant est imposé par un générateur électrique extérieur, le pôle ⊖ de ce générateur étant relié au fer. Mais cette méthode est beaucoup moins souple que l'utilisation d'anodes sacrificielles.



Doc. 40. *Protection d'une cuve souterraine au moyen d'une anode* sacrificielle. *L'anode en zinc doit être placée sur un lit de sable, poreux, ce qui permet l'élimination des ions* Zn^{2+}.

CQFR

CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

- L'intensité traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques s'y déroulant. En comptant positivement l'intensité entrant dans la solution, I est positive si l'électrode est le siège d'une oxydation ; I est négative si elle est le siège d'une réduction.

L'intensité I du courant dépend des facteurs cinétiques suivants : concentrations des espèces dissoutes c_i, température T, nature de l'électrode, aire S et état de l'interface électrode-solution et potentiel V de l'électrode. On peut, en général, mettre I sous la forme : $I = k(T, V, S) \cdot f(c_i)$

Les courbes représentant les variations de I en fonction de V, à T et c_i bloquées, sont appelées **courbes intensité-potentiel** du couple Ox/Red pour l'électrode considérée.

- Si l'électrode est abandonnée à elle-même, elle prend un état d'équilibre électrique : le courant global I qui la traverse est alors nul et le potentiel qu'elle prend par rapport à l'E.S.H. est caractéristique de son état d'équilibre.

V est alors, *par définition,* **le potentiel rédox du couple E_{Ox_1/Red_1}** calculable par la formule de Nernst :

$$(V)_{I=0} = E_{Ox_1/Red_1}$$

Si le courant I est non nul, V n'est plus égal au potentiel d'équilibre du couple Ox_1/Red_1.
Selon l'allure des courbes intensité-potentiel, on peut distinguer deux types de systèmes électrochimiques (*couple rédox et électrode*) :

- **Systèmes rapides :** dès que V est différent de E_{Ox_1/Red_1}, l'intensité I qui traverse l'électrode est importante (positive si $(V - E_{Ox_1/Red_1})$ est positif, négative dans le cas contraire).
- **Systèmes lents :** il existe une plage de $(V - E_{Ox/Red})$ pour laquelle l'intensité I reste quasi nulle.

Pour obtenir une intensité I_M, il faut porter l'électrode au potentiel V_M tel que : $V_M = E_{Ox_1/Red_1} + \eta(I_M)$
où $\eta(I_M)$ est la surtension pour l'intensité I_M.
Par convention, la surtension anodique η_a est positive, tandis que la surtension cathodique η_c est négative.

- L'utilisation des courbes intensité-potentiel pour interpréter une réaction d'oxydoréduction nécessite de prendre en compte les courbes intensité-potentiel de *deux* systèmes, soit deux couples rédox, l'un, noté (1), subissant une réduction, l'autre, noté (2), subissant une oxydation. La vitesse des échanges électroniques entre ces deux couples rédox en contact se visualisent à partir des courbes $I = f(V)$ grâce à la condition traduisant le caractère conservatif de la charge : $I_{a_2} = -I_{c_1}$

L'ÉLECTROLYSE

- **Un électrolyseur** est un système constitué par un générateur et deux électrodes plongeant dans une solution conductrice. Sous l'influence du générateur, qui impose le sens du courant, une oxydation a lieu à l'anode et une réduction à la cathode. L'électrolyse est une réaction *non spontanée* ($\mathcal{A} < 0$) et endoénergétique : elle ne se produit que grâce à l'énergie fournie par le générateur.

- **Loi de Faraday :** La charge traversant un électrolyseur est proportionnelle aux quantités de matière mises en jeu aux électrodes.

- Pour qu'il y ait électrolyse, il est nécessaire que la d.d.p. U_{AC} soit supérieure ou égale à une tension de seuil telle qu'une réaction électrochimique soit thermodynamiquement possible sur chacune des électrodes :

- V_A doit être supérieur au potentiel d'équilibre du couple de plus bas potentiel rédox présent à l'anode ;
- V_C doit être inférieur au potentiel d'équilibre du couple de plus haut potentiel rédox présent à la cathode.

À l'anode, trois réactions d'oxydation peuvent avoir lieu : l'oxydation d'espèces dissoutes, l'oxydation des molécules d'eau et l'oxydation du matériau constituant l'électrode.
À la cathode, deux réactions de réduction peuvent se dérouler : la réduction d'espèces dissoutes et la réduction des molécules d'eau.

CQFR

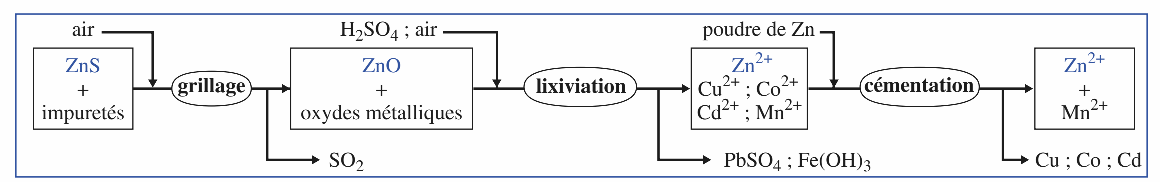
Les courbes intensité-potentiel permettent de visualiser les facteurs cinétiques et thermodynamiques qui interviennent dans la relation entre la tension U_{AC} et l'intensité I d'une part, et dans le choix des réactions se produisant aux électrodes d'autre part.

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_A(I) - \eta_C(I))}_{\text{cinétique}} + \underbrace{R\,.\,I}_{\text{ohmique}}$$

HYDROMÉTALLURGIE DU ZINC (PT-PT*)

- Elle se déroule en quatre étapes successives :

• une dissolution acide appelée **lixiviation** ;
• une purification par **cémentation** ;
• une **élimination** des ions fer (III) ou fer (II) ;
• une **électrolyse** qui donne un métal très pur.



- Le bilan de l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de zinc est :

• à l'anode : $3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + \frac{1}{2}O_2$
• à la cathode : $Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn$

La réaction cathodique est sous contrôle cinétique. À l'anode, la cinétique n'intervient que pour augmenter la tension de seuil d'oxydation, mais elle ne modifie pas la nature du réactif qui subit cette oxydation.

LA CORROSION (MP-MP*)

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. Elle est dite *sèche,* lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution, et *humide*, dans le cas contraire.

On peut définir, sur le diagramme E-pH d'un élément métallique, trois domaines : d'**immunité** où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible ; de **corrosion** où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible ; de **passivité** où une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais où une couche d'oxyde imperméable rend cette attaque infiniment lente.

La corrosion qui fait intervenir des *micropiles*, est dite *électrochimique*, car, contrairement à une réaction chimique, elle se produit *sans transfert direct* des électrons du réducteur vers l'oxydant.
Toutes les causes d'hétérogénéité du système interviennent pour favoriser la corrosion : contact entre deux métaux différents ou gradient de composition dans le cas d'un alliage ; gradient de composition de la solution, notamment teneur en dioxygène dissous ; gradient de température ; surface relative des anodes et des cathodes.

Méthodes de protection contre la corrosion

• **Passivation :** c'est la protection de certains métaux ou alliages par formation d'un film d'oxyde fin, adhérent et continu (cas du chrome Cr, de l'aluminium Al, du titane Ti et des aciers inoxydables).

• **Traitements de surface :** ils évitent le contact avec le milieu corrosif en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable (revêtement non métallique ; dépôt d'une couche d'un autre métal, résistant mieux à la corrosion). Le dépôt de zinc peut être réalisé, soit par *électrozingage*, soit par *galvanisation* (immersion dans un bain de zinc fondu).

• **Anode sacrificielle :** le métal M à protéger est relié à un métal plus réducteur que lui et qui subit l'oxydation à sa place. Ce métal constitue une anode *sacrificielle*.

Exercices

Sauf mention expresse du contraire :

$$T = 298 \text{ K} \quad et \quad 2{,}3\,\frac{RT}{F} = 0{,}06 \text{ V}$$

Les valeurs de potentiel nécessaires sont à prendre dans le tableau donné en annexe, lorsqu'elles ne sont pas fournies.

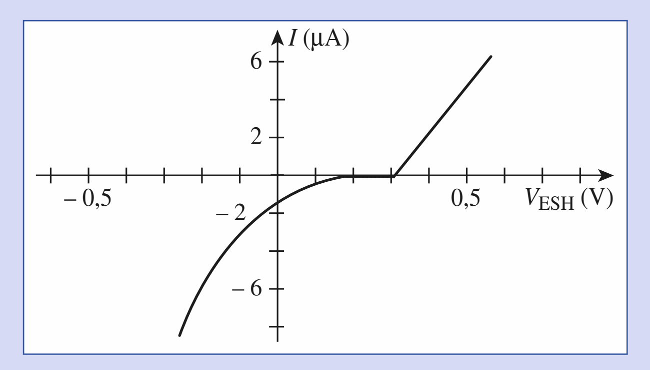
APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

1 Courbe $I = f(V)$ pour le couple Cu^{2+}/Cu

1) Le document ci-dessous fournit la courbe $I = f(V)$ pour une électrode de cuivre au contact d'une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ à 0,1 mol.L^{-1}. Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu.

2) Commenter la position des courbes pour $I = 0$. Pour $I \neq 0$, la tension de chaque électrode est différente de la tension d'équilibre. Définir la surtension anodique η_a et la surtension cathodique η_c.

3) Si l'on augmente la tension, on voit apparaître un palier sur l'une des branches. Compléter qualitativement le diagramme et expliquer l'origine de ce palier.



2 Courbes $I = f(V)$ pour une électrode de zinc

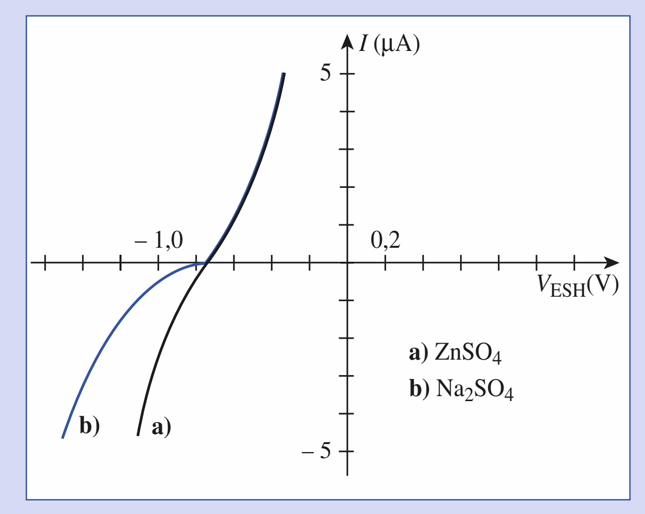
Le document ci-après fournit les courbes $I = f(V)$ pour une électrode de zinc au contact d'une solution de sulfate de zinc $ZnSO_4$ à 0,1 mol.L^{-1}, puis d'une solution de sulfate de sodium de même concentration. Leur pH est voisin de 5.

1) Écrire et classer toutes les réactions cathodiques et anodiques envisageables dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus. Pour les couples faisant intervenir des espèces de concentration inconnue, utiliser les potentiels standard apparents.

2) Préciser, en justifiant, les réactions auxquelles correspondent les différentes parties des deux courbes.

3) Si l'on augmente la tension, on voit apparaître un palier sur l'une des branches. Compléter qualitativement le diagramme et expliquer l'origine de ce palier.

Rappel : En solution aqueuse, les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction.



3 Courbes $I = f(V)$ pour une électrode de plomb

Le document ci-dessous représente l'allure d'une courbe intensité-potentiel enregistrée avec une électrode de plomb comme électrode de travail et, comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} (pH $\approx$ 0).

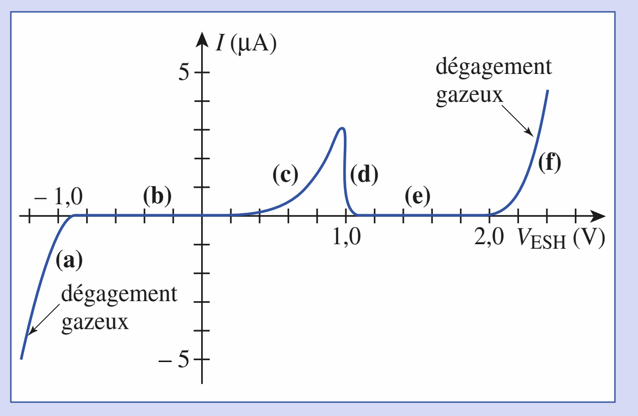
1) Écrire et classer toutes les réactions cathodiques et anodiques envisageables dans les conditions ci-dessus.

2) Préciser, en justifiant, les réactions auxquelles correspondent vraisemblablement les différentes parties de la courbe.

3) En déduire que l'emploi de l'électrode de plomb comme anode inattaquable est rendu possible grâce à une *passivation* du métal dont on précisera la nature.

4) Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène d'une part, du dihydrogène d'autre part, sur le plomb métal. Celles-ci sont-elles constantes ?

Rappel : HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction.



Exercices

Données (potentiels standard d'oxydoréduction) :

$2\ H_3O^+ + 2\ e^- = H_2 + 2\ H_2O$ — $E^0 = 0{,}00$ V

$\frac{1}{2}\ O_2 + 2\ H_3O^+ + 2\ e^- = 3\ H_2O$ — $E^0 = +\ 1{,}23$ V

$Pb^{2+} + 2\ e^- = Pb$ — $E^0 = -\ 0{,}13$ V

$PbO_2 + 4\ H_3O^+ + 4\ e^- = Pb + 6\ H_2O$ — $E^0 = +\ 0{,}63$ V



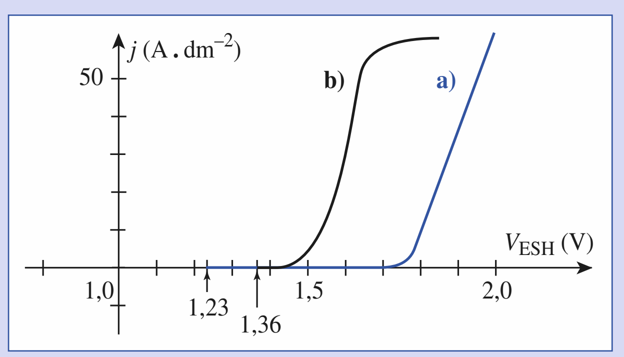
4 Réactions concurrentes et courbes $I = f(V)$

Il arrive que plusieurs réactions électrochimiques soient en compétition au niveau d'une même électrode. Le document ci-dessous représente l'allure des courbes $j(V)$ enregistrées avec une électrode de platine comme électrode de travail et, comme électrolyte : **a)** une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} ; **b)** une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1}.

1) Écrire les réactions anodiques réalisées dans les conditions expérimentales ci-dessus.

2) Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène d'une part, du dichlore d'autre part sur le platine métal. Celles-ci sont-elles constantes ?

3) Compléter la courbe $j(V)$ pour la solution d'acide chlorydrique quand V varie jusqu'à 2 V.





5 *Cémentation du cuivre par le fer

1) Rappeler la définition d'une réaction de cémentation. Écrire l'équation de la réaction de cémentation du cuivre par le fer. Calculer sa constante d'équilibre à 25 °C.

2) Déterminer la consommation massique théorique de fer par kg de cuivre.

3) En pratique, les solutions traitées par cémentation sont des solutions diluées de sulfate de cuivre (10 g.L^{-1} d'élément cuivre) de pH voisin de 3. Représenter qualitativement les courbes intensité-potentiel quand 1 % puis 99 % du cuivre ont été réduits, les systèmes étant supposés rapides.

4) La consommation massique réelle de fer est comprise entre 1,2 et 2,6 kg de fer par kg de cuivre. Utiliser les diagrammes potentiel-pH du fer et du cuivre en solution donnés au *chapitre* 7 pour mettre en évidence les réactions parasites. L'aération de la solution est-elle un facteur favorable ?



6 Électrolyse à anode soluble

On considère un électrolyseur dont les deux électrodes en cuivre plongent dans une solution de sulfate de cuivre (II) à 1 mol.L^{-1} dont le pH est voisin de 5.

1) Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?

2) En utilisant la courbe $I = f(V)$ pour une électrode de cuivre de l'*exercice* 1 et les courbes présentées dans le cours, étudier la cinétique des réactions précédentes.

3) Quelle est la tension minimale qu'il faut appliquer pour observer l'électrolyse ? Comment varie la concentration en ions cuivre (II) dans la solution ?



7 Passivation du métal aluminium

Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium (III) qui le protège d'une attaque ultérieure. Pour améliorer cette protection, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse.

1) Quelle est la formule de l'oxyde d'aluminium (III) ? En déduire l'équation de la réaction électrochimique d'obtention de l'oxyde.

2) Pour réaliser l'opération, on immerge, dans une solution concentrée d'acide sulfurique, la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable, puis on applique une d.d.p. suffisante pour maintenir une densité de courant de 1 A.dm^{-2}. Quelle est l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue après 10 min d'électrolyse ?

3) On lit dans un manuel : « Avec une densité de courant de 150 A.m^{-2}, la couche d'oxyde atteint 10 µm en 30 min. » Ce résultat est-il en accord avec l'étude théorique précédente ? Sinon, quelle explication peut-on proposer ?

Donnée :

La masse volumique de l'oxyde d'aluminium (III) est de 3,16 g.cm^{-3}.



8 Purification du cuivre par anode soluble

Le cuivre obtenu à partir du minerai con tient des impuretés : fer, plomb, antimoine, argent, nickel, or… dans des proportions variables selon l'origine du minerai. Afin de comprendre le principe de l'*électroaffinage*, on considère en tant qu'anode une plaque de cuivre contenant comme impuretés du nickel et de l'argent, et en tant que cathode une plaque de cuivre pur. Le bain est constitué par une solution de sulfate de cuivre (II) à 0,6 mol.L^{-1} et d'acide sulfurique à 2,0 mol.L^{-1}.

1) a) Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?

b) Tracer approximativement les courbes $I = f(V)$ pour les réactions électrochimiques du **a)**.

2) Décrire les phénomènes observés quand on fait croître $(V_A - V_C)$ à partir de 0 V. Quelle est la tension minimale qu'il faut appliquer pour observer l'électrolyse ? Comment varie la concentration en ions cuivre (II) dans la solution ?

3) Que deviennent, au cours de cette opération, les éléments nickel et argent ? Montrer que, si la ddp appliquée reste inférieure à une certaine valeur, on peut réaliser ainsi une purification du cuivre. Où recueille-t-on le cuivre purifié ?

4) Pour une densité de courant de $210\ A.m^{-2}$, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,05 V et de – 0,10 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 0,10 V. Sachant que le rendement faradique est de 0,95, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour raffiner 1 kg de cuivre.

9 Obtention de l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$

Les ions dichromate peuvent être obtenus par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de sulfate de chrome (III) et d'acide sulfurique entre des électrodes inattaquables.

1) Indiquer le sens de déplacement des différents porteurs de charge dans la solution.

2) À quelle électrode sont obtenus les ions dichromate au cours de l'électrolyse ? Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondante. Est-ce la seule réaction envisageable à cette électrode ?

3) Montrer, en utilisant les résultats des questions précédentes, que l'utilisation de solutions concentrées et l'agitation du bain sont indispensables, pour obtenir un bon rendement en ions dichromate.

4) Quelle sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler à l'autre électrode ? En pratique, on observe un dégagement gazeux : identifier la réaction correspondante.

5) Interpréter l'ensemble des opérations en représentant, de manière qualitative, les courbes $I(V)$ des différents couples mis en jeu.

Donnée : $E^0(Cr^{3+}/Cr) = -0,74\ V$.

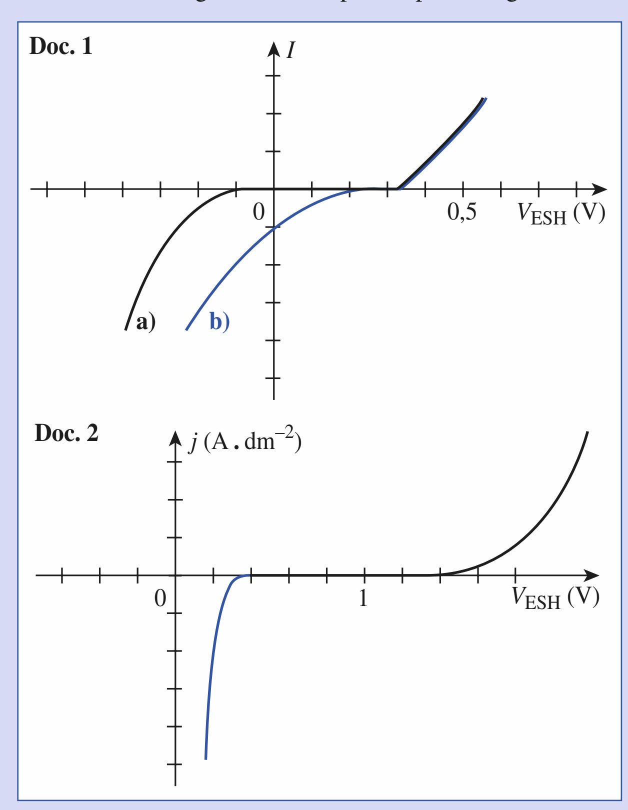
10 Conditions de la production du cuivre par électrolyse

La solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ et d'acide sulfurique, obtenue par lessivage du minerai, subit, après purification, une électrolyse pour laquelle les anodes sont en plomb et les cathodes en cuivre.

1) Le *document* 1 ci-après représente la courbe intensité-potentiel obtenue avec une électrode de cuivre comme électrode de travail et une solution molaire d'acide sulfurique comme électrolyte (courbe **a**), et celle obtenue avec la même électrode et une solution molaire de sulfate de cuivre (courbe **b**). Identifier les réactions électrochimiques mises en jeu.

2) Le *document* 2 représente une courbe intensité-potentiel enregistrée au cours de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre à $1\ mol.L^{-1}$ et d'acide sulfurique (pH = 0), avec une cathode en cuivre et une anode en plomb passivé. Commenter brièvement cette figure et l'utiliser pour prévoir les résultats de l'électrolyse.

3) Déterminer la valeur théorique de $(V_a - V_c)_{I=0}$. Pour une densité de courant de $130\ A.m^{-2}$, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,60 V et de – 0,05 V tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 0,90 V. Sachant que le rendement faradique est voisin de 0,85, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déposer 1 kg de cuivre.



UTILISATION DES ACQUIS

11 Réaction du magnésium

1) Une lame de magnésium, décapée, est plongée dans une eau désaérée. Montrer que le système peut être le siège d'une réaction. Calculer sa constante d'équilibre en tenant compte des espèces majoritaires dans ces conditions.

2) a) En réalité, aucune réaction n'est perceptible.

b) On répète l'opération en remplaçant l'eau par une solution d'acide sulfurique à $0,1\ mol.L^{-1}$: on observe alors un faible dégagement gazeux.

c) On touche alors la lame de magnésium avec une lame de fer et l'on observe un abondant dégagement gazeux sur la lame de fer.
Interpréter cette série d'observations en représentant les courbes intensité-potentiel des différents systèmes. Préciser la circulation des porteurs de charge dans l'expérience (c).

3) Déduire de ce qui précède une application du magnésium à la lutte contre la corrosion.

12 *Utilisation de l'hydrazine

1) Donner les formules de Lewis des molécules d'ammoniac (NH_3) et d'hydrazine (N_2H_4). Quels sont les degrés d'oxydation de l'azote dans ces molécules ? En déduire les propriétés oxydoréductrices de ces deux substances.

2) L'hydrazine est une dibase liquide, soluble dans l'eau.

a) Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.

b) Écrire les réactions d'oxydation en diazote dans les différents domaines de prédominance. En déduire, dans chaque domaine, l'expression du potentiel standard apparent E^* correspondant, en fonction du pH (les valeurs de E^* sont établies pour $p(N_2) = 1$ bar et une concentration de l'espèce prédominant dans chaque domaine de pH égale à 1 $mol.L^{-1}$).

c) À l'aide des résultats précédents, tracer le diagramme $E^* = f(\text{pH})$ de l'hydrazine en précisant les espèces majoritaires dans chaque région du diagramme. Ajouter la droite $E^* = f(\text{pH})$ correspondant au potentiel apparent d'oxydation de l'eau.

3) Dans les eaux des circuits de chaudière, une des principales causes de corrosion des canalisations et des réservoirs en acier est la présence de dioxygène dissous dans l'eau. Un des remèdes utilisés consiste à ajouter un peu d'hydrazine dans l'eau du circuit de la chaudière avant de le fermer.

a) Expliquer la validité de cette méthode et la justifier.

b) La solubilité du dioxygène dans l'eau est donnée par la loi de Henry : $p(O_2) = k . x(O_2)$, où $p(O_2)$ représente la pression partielle du dioxygène, $x(O_2)$ sa fraction molaire et k une constante égale à $4{,}34 . 10^4$ bar à 298 K. Déterminer la masse de dioxygène dissous dans 100 litres d'eau à 25 °C et abandonnés, à cette température, à l'air à la pression atmosphérique.

c) Déduire le volume d'hydrazine liquide minimum nécessaire pour traiter efficacement les 100 litres d'eau avant de les introduire dans le circuit.

Données à 298 K *:*

• Masses volumiques à 298 K *:*
$H_2O(\ell) : \rho = 1{,}00\ g.cm^{-3}$; $N_2H_4(\ell) : \rho = 1{,}01\ g.cm^{-3}$.

• Propriétés acido-basiques de l'hydrazine en solution aqueuse :
$N_2H_6^{2+}/N_2H_5^+ : pK_{a2} = 0{,}3$; $N_2H_5^+/N_2H_4 : pK_{a1} = 7{,}9$.

• Potentiels standard :
$N_2/N_2H_5^+ : E^0 = -0{,}20$ V (extrapolée à pH = 0).



**Préparation du difluor

Le difluor est produit par électrolyse du fluorure d'hydrogène *anhydre* additionné de fluorure de potassium (la composition de cet électrolyte liquide est voisine de 2 HF.KF). La température est comprise entre 80 °C et 100 °C. Les anodes sont en carbone et les cathodes en acier spécial.

1) Écrire les demi-équations rédox à l'anode et à la cathode, puis la réaction globale de décomposition de HF. Exprimer en fonction des potentiels chimiques des espèces mises en jeu, l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction de décomposition d'une mole de HF.

2) L'atmosphère qui surmonte chaque compartiment de la cellule d'électrolyse comporte, outre le gaz dégagé (difluor ou dihydrogène suivant le compartiment), de la vapeur de HF en équilibre avec l'électrolyte.

a) Écrire la condition d'équilibre liquide-vapeur relative à HF.

b) En déduire l'expression de $\Delta_r G$ en fonction de la température T, des pressions partielles p_{H_2}, p_{F_2}, p_{HF}, des gaz présents, ainsi que de $\Delta_f G^0(HF)$, enthalpie libre standard de formation de HF gazeux à partir de ses éléments selon :

$$\frac{1}{2}\ H_2 + \frac{1}{2}\ F_2 = HF$$

3) Sachant que, en $kJ.mol^{-1}$:

$$\Delta_f G^0(HF) = -270{,}90 - 6{,}49 . 10^{-3} . (T - 300)$$

pour $300 < T < 600$ K et que la pression de vapeur de HF en équilibre avec l'électrolyte vaut $p_{HF} = 4{,}4 . 10^3$ Pa à 85 °C, calculer, à cette température, la tension thermodynamique de décomposition de HF, notée $E_{358}(HF)$. On admettra que, dans chaque compartiment, les gaz se dégagent sous une pression totale P égale à $1{,}013 . 10^5$ Pa.

4) Pourquoi doit-on ajouter du fluorure de potassium dans l'électrolyte ?

5) Expliquer pourquoi la préparation du difluor par électrolyse d'une solution *aqueuse* de fluorure de potassium n'est pas possible.

Donnée : En solution aqueuse, $E^0(F_2(g)/F^-) = +2{,}87$ V.

(D'après Concours École Polytechnique.)



*Préparation du métal manganèse

La préparation du métal manganèse se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5.

1) a) Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?

b) Quelles sont, du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles ? Quelle tension minimale faut-il appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?

2) Interpréter, grâce aux surtensions, la possibilité d'obtention cathodique du manganèse. Déterminer la valeur théorique de $(V_a - V_c)_{I=0}$ pour cette réaction.

3) Pour une densité de courant de 500 A . m^{-2}, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,90 V et de – 0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.

4) a) L'électrolyse a lieu avec une intensité de 35,0 kA. L'usine fonctionne 24 h sur 24 h. Quelle est la masse maximale de métal que l'on peut obtenir chaque jour ?

b) En réalité, la masse de métal obtenue n'est que de 530 kg. Interpréter cette observation et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse. Représenter l'aspect des courbes $I(V)$ correspondantes.

c) Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déposer 1 kg de manganèse.

15 *Accumulateur cadmium-nickel

On se propose d'étudier, du point de vue thermodynamique, le fonctionnement d'un accumulateur nickel-cadmium, assimilé à une pile électrochimique réversible.

1) On considère une solution à 10 mmol . L^{-1} en ions Cd^{2+}.

a) Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $Cd(OH)_2$ à partir de cette solution.

b) Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_1 du couple Cd (II)/Cd (0).

c) Sur un diagramme, représenter les variations $E_1 = f(\text{pH})$ (échelle : 1 cm par unité de pH et 10 cm par volt).

2) On considère une solution à 10 mmol . L^{-1} en ions Ni^{2+}.

a) Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ à partir de cette solution.

b) Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_2 correspondant aux couples Ni_2O_3/Ni^{2+} ou $Ni_2O_3/Ni(OH)_2$.

c) Sur le diagramme précédent, représenter les variations $E_2 = f(\text{pH})$.

Un accumulateur nickel-cadmium est constitué d'une électrode de cadmium (électrode **1**), d'une solution aqueuse de potasse concentrée et d'une électrode métallique inerte, recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 (électrode **2**).

3) a) Quelle est la borne positive de l'accumulateur ? Écrire les réactions d'électrodes et la réaction globale qui se produisent lorsque l'accumulateur débite.

b) Montrer que la f.é.m. est indépendante de la concentration en électrolyte et calculer sa valeur à 25 °C.

c) Placer, sur un même diagramme intensité-potentiel, les courbes correspondant aux deux électrodes. Comparer la tension de fonctionnement et la f.é.m. Commenter.

4) a) Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Quelles réactions se produisent ? En utilisant les courbes $I(V)$, comparer la f.é.m. et la d.d.p. nécessaire pour obtenir une intensité I.

b) Sachant que l'accumulateur est scellé, existe-t-il une limite de tension à imposer lors de la recharge ? Pourquoi ?

Données :

• Potentiels standard des couples rédox E^0(V) :
Ni^{2+}/Ni : – 0,25 ; Ni_2O_3/Ni^{2+} : + 1,74 ;
Cd^{2+}/Cd : – 0,40 ; O_2/H_2O : + 1,23 .

• Produits de solubilité :
$Cd(OH)_2$: $K_{s1} = 10^{-14}$; $Ni(OH)_2$: $K_{s2} = 10^{-16}$:

16 *Approche expérimentale de la corrosion du fer (MP-MP*)

On demande de faire le schéma des manipulations indiquées et de répondre brièvement et de façon précise aux questions.

On utilise une solution **A** qui est une solution à 3 % (en masse) de chlorure de sodium NaCl qui contient en outre un peu d'hexacyanoferrate (III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$ et quelques gouttes de solution de phénolphtaléine.

1) Dans un bécher contenant la solution **A**, on introduit deux tiges : une tige de fer **1** et une tige de cuivre **2** qui sont reliées à un voltmètre de grande résistance interne. On constate :

• l'existence d'une différence de potentiel d'environ 210 mV, la tige **2** étant le pôle positif de la pile ;

• l'apparition de petites bulles et d'une coloration rose au voisinage de la tige **2** ; l'apparition d'une coloration bleue au voisinage de la tige **1**.

Déduire de ces faits les équations des réactions qui se produisent sur les tiges métalliques. Quelle serait la tige qui disparaîtrait ? Par oxydation ou réduction ? L'attaque est-elle plus rapide si les deux tiges sont reliées ou séparées ? Si la solution contient ou ne contient pas de chlorure de sodium ?

2) Deux béchers séparés, **1** et **2**, contiennent tous deux la solution **A**. On relie les solutions par un pont salin (papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de sodium par exemple).

Dans chaque bécher est plongée une tige de fer ; les deux tiges sont reliées à un voltmètre de grande résistance interne. Dans le bécher **1**, on fait barboter du dioxygène O_2 ; on constate alors l'apparition d'une différence de potentiel (environ 1 540 mV), le pôle positif étant la tige plongée dans le bécher **1**. Si on cesse de faire barboter le dioxygène, la différence de potentiel diminue et s'annule assez rapidement. Écrire les équations des réactions se produisant sur chaque tige dans les béchers **1** et **2** ; quelles sont les colorations éventuelles qui apparaissent dans les béchers **1** et **2** ?

Énoncer la proposition, apparemment paradoxale, décrivant le phénomène se produisant sur chaque tige.

3) a) On plonge une plaque de fer dans la solution conductrice **A**. On fait barboter dans la solution, au voisinage d'une extrémité de la plaque, un courant de dioxygène O_2. Quelle(s) coloration(s) observe-t-on ? Quelle partie de la plaque sera oxydée ?

b) On place, sur une plaque de fer parfaitement polie, une grosse goutte (diamètre 2 cm) de la solution.
On observe, au bout de quelques minutes, des colorations. Décrire la goutte en justifiant les colorations.

4) Une plaque de fer (par exemple la coque d'un navire) est partiellement immergée dans l'eau de la mer.

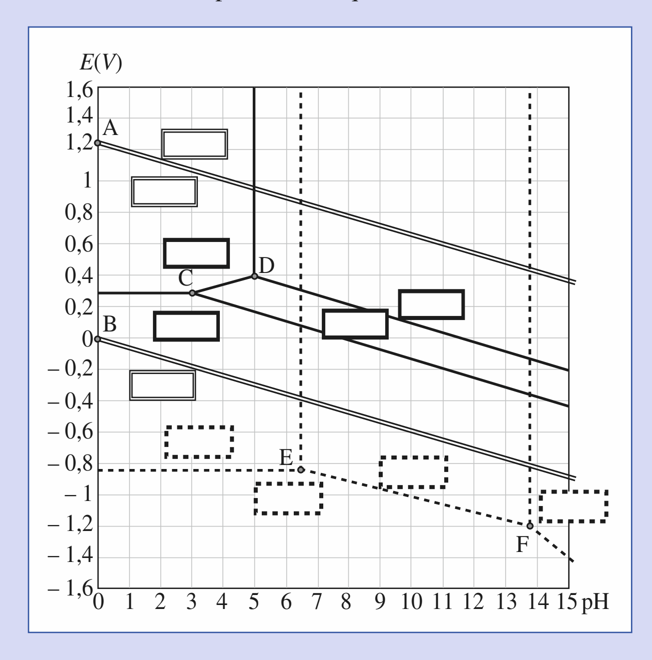
En quel endroit de la coque l'attaque du métal se produira-t-elle ?

Certaines parties métalliques en laiton (que l'on assimilera à du cuivre) sont fixées sur la coque.

Quelle influence ces plaques peuvent-elles avoir sur la corrosion de la coque ? Que se passerait-il si on soudait, sur la coque, des masses de zinc ?

17 Codépôt électrochimique cuivre-zinc

A - Pour augmenter la qualité de surface d'une pièce en acier, on désire recouvrir cette pièce d'un alliage cuivre-zinc (laiton). Une méthode pour réaliser ce codépôt de deux métaux est la réduction d'ions cuivre et zinc, en solution aqueuse, directement sur la pièce métallique.



	A	B	C	D	E	F
pH	0	0	3	5	6,5	13,8
***E*(V)**	1,23	0	0,28	0,40	– 0,82	– 1,20

Données :

Couples rédox : E^0(V)
Cu^{2+} / Cu (s) : 0,34 ; Cu^+ / Cu (s) : 0,52 ;
Zn^{2+} / Zn (s) : – 0,76 ; O_2 (g) / H_2O : 1,23 ; H^+ / H_2 : 0.
Complexe : pK_d
$[Cu(CN)_3]^{2-}$: 28,6 ; $[Zn(OH)_4]^{2-}$: 17,7 ;
acide-base : pK_a (HCN / CN^-) : 9,3.

1) a) Énoncer la loi de Nernst relative à un couple rédox Ox / Red.

b) Calculer le potentiel d'électrode imposé par les couples suivants, à pH = 0 :

O_2 (g) / H_2O ; Cu^{2+} / Cu (s) ; Zn^{2+} / Zn (s).

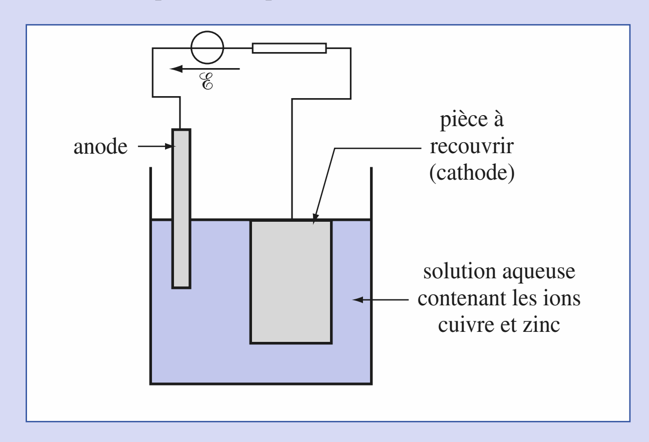
On prendra [soluté] = $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1} et $p(O_2, g) = 1$ bar.

2) Placer, dans les cartouches du diagramme E - *pH* ci-dessous, les espèces suivantes : Cu^{2+}, Cu_2O (s), $Cu(OH)_2$ (s), Cu (s), Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$ (s), $[Zn(OH)_4]^{2-}$, Zn (s), O_2 (g), H_2O (ℓ) et H_2 (g).
Les encadrements des cartouches sont relatifs aux frontières tracées.

3) Démontrer que la pente du segment [CD] est + 0,06 V.

4) a) Une solution aqueuse à pH = 1 contient les espèces zinc (+ II) et cuivre (+ II). Sous quelle forme se trouvent ces espèces ? Et à pH = 14 ?

b) Écrire les réactions qui ont lieu lors du passage de pH = 1 à pH = 14. Peut-on encore utiliser cette solution basique pour réaliser le dépôt ? Pourquoi ?



B - On réalise le montage de la figure ci-dessus. La solution est à pH = 1.

1) a) Quel doit être le signe de la f.é.m. ℰ du générateur pour que la pièce se recouvre de métal ? Justifier.

b) Écrire les trois échanges électroniques qui peuvent avoir lieu sur la cathode.

c) Écrire l'échange électronique qui peut avoir lieu sur l'anode (on admettra que les anions de la solution n'interviennent pas).

2) On augmente progressivement $\mathscr{E}$ à partir de la valeur nulle. Déterminer, à partir du diagramme, la plus petite valeur de $\mathscr{E}_1$ pour laquelle il y a une réaction électrochimique. Que se passe-t-il sur la cathode ?

3) Quelle doit être la plus petite valeur de $\mathscr{E}$ pour que l'on puisse avoir un dépôt de laiton sur la pièce ? Quelle est la « réaction parasite » qui a lieu ? Ces conditions de dépôt sont-elles satisfaisantes ? Pourquoi ?

C - 1) a) La réaction $Cu_2O\ (s) + H_2O = 2\ Cu^+ + 2\ HO^-$ a pour constante d'équilibre $K_s = 10^{-30}$. Quelle est la nature du couple Cu_2O (s) / Cu^+ ? On identifiera chaque membre du couple.

b) Quelle est la solubilité s de Cu_2O dans une solution aqueuse à pH = 14 ?

2) On utilise à présent une solution basique (pH = 14) de cyanure de sodium NaCN. Le cyanure de sodium se dissocie entièrement en ions cyanure CN^- et sodium Na^+. La concentration d'ions cyanure est $[CN^-]_0 = 1\ mol\,.\,L^{-1}$.

a) Dans quel domaine de pH l'ion CN^- est-il majoritaire par rapport à HCN ? Est-ce vérifié à pH = 14 ?

b) Écrire la réaction de dissolution de Cu_2O (s) dans la solution d'ions cyanure. Calculer la valeur numérique de la nouvelle constante d'équilibre K_s et commenter.

c) Quel est le facteur limitant la solubilité de Cu_2O(s) ?

3) On s'intéresse au couple $[Cu(CN)_3]^{2-}$ / Cu(s).

a) Écrire la demi-équation rédox entre ces deux espèces, en solution cyanurée. Déduire des données le potentiel standard E^0 de ce couple. Application numérique.

b) Calculer le potentiel d'une solution contenant Cu(s), $[Cu(CN)_3]^{2-}$ à $10^{-2}\ mol\,.\,L^{-1}$ et CN^- à $1\ mol\,.\,L^{-1}$ à pH = 14. Tracer, sur le diagramme E–pH de la partie **A**, la courbe correspondant à la frontière entre Cu (s) et $[Cu(CN)_3]^{2-}$, pour pH > 10.

c) Montrer que, si l'on utilise une solution contenant $[Cu(CN)_3]^{2-}$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}$ à pH = 14, on peut réaliser un dépôt de laiton.

d) Quel est le produit « parasite » produit en même temps ? Dans la pratique, cette espèce est éliminée de la pièce en dernière étape.



La pile Leclanché

C'est le moins coûteux et le moins dangereux des générateurs électrochimiques. Elle utilise le système :

Zn / $ZnCl_2$, NH_4Cl (aq) // NH_4Cl (aq) / MnO_2 / C graphite

constituant ainsi la principale utilisation du dioxyde de manganèse.

1) Quelles réactions se produisent à l'anode et la cathode lorsque la pile débite ?

2) Calculer la force électromotrice standard de cette pile.

3) Lorsque la pile est partiellement déchargée, il est conseillé d'éviter de la laisser dans un appareil non utilisé, à cause du risque de fuite par une augmentation de pression à l'intérieur de la pile. Ce phénomène est accru par la présence de fer dans le dioxyde de manganèse (purification insuffisante).

Comment évolue le pH à l'anode lorsque la pile débite ?

En déduire, par analogie avec l'utilisation du zinc dans la protection du fer contre la corrosion, une explication du phénomène de fuite et de l'influence du fer.

Données :

Potentiels standard à pH = 0 (en V) :

MnO_4^-/MnO_4^{2-}	MnO_4^{2-}/MnO_2	O_2/H_2O	Zn^{2+}/Zn
0,57	2,23	1,23	– 0,76
Fe^{2+}/Fe	**K^+/K**	**$[Zn(NH_3)_2]^{2+}/Zn$**	**$MnO_2/MnOOH$**
-0,44	– 2,9	– 0,89	1,16

On prendra $(R\,.\,T/F)\ln 10 = 0{,}06$ V à 25 °C.

• Couples intervenant dans la pile Leclanché :

$$[Zn(NH_3)_2]^{2+}/Zn\ ;\ MnO_2/MnOOH.$$

• Constante d'Avogadro :

$$\mathscr{N}_A = 6{,}02\,.\,10^{23}\ mol^{-1}$$

• $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$ à 25 °C.

On considérera que l'air est constitué de 80 % de diazote pour 20 % de dioxygène en volume.

Corrigé des exercices

Chapitre 1

1 **1) a)** $V(0{,}2\ \text{mol}) = n.M/\rho = 18{,}3$ mL : système hétérogène (deux phases).

b) $V(6{,}72\ \text{g}) = m/\rho = 8{,}3$ mL : système homogène.

2) $m(\text{NaCl}) = m.M/V = 37{,}44$ g dans 100 mL d'eau :
a) à 25 °C : système hétérogène ;
b) à 100 °C : système homogène.

2 • En raisonnant sur le volume molaire = 22,4 L $= V_{\text{mol}}$:

• $m(\text{air}) = x_{O_2}.M(O_2) + x_{N_2}.M(N_2) = \rho.V_{\text{mol}} = 28{,}89$ g

$x_{O_2} + x_{N_2} = 1$ d'où $x_{N_2} = 0{,}776$ et $x_{O_2} = 0{,}224$.

• $w_{O_2} = \dfrac{m(O_2)}{m(O_2)+m(N_2)} = \dfrac{x_{O_2}.M_{O_2}}{m(\text{air})}$; $w_{N_2} = 1 - w_{O_2}$

soit $w_{O_2} = 0{,}248$ et $w_{N_2} = 0{,}752$.

3 **1)** $n_1 = n(CH_3OH) = 4$ mol ; $n_2 = n(\text{eau}) = 6$ mol.
$x_1 = x(CH_3OH) = 0{,}4$ d'où $V = n_1.V_{m,1} + n_2.V_{m,2}$
$V = 260{,}1$ mL.

2) $V^* = n_1.V^*_{m,1} + n_2.V^*_{m,2} = n_1.\dfrac{M_1}{\rho_1} + n_2.\dfrac{M_2}{\rho_2}$

$V^* = 270{,}0$ mL ; $\Delta V = -9{,}9$ mL.

4 **1)** Les deux gaz étant supposés parfaits sont initialement à la même température, ils le restent.

2) $\mu_i = \mu_i^0 + R.T\ln\dfrac{p_i}{p^0}$

Avant mélange, $p(N_2) = 2{,}5$ bar ; $p(\text{Ar}) = 3{,}0$ bar.
Après mélange, le volume offert à chaque gaz a doublé :
$p(N_2) = 1{,}25$ bar ; $p(\text{Ar}) = 1{,}5$ bar

3) $\Delta_{\text{mix}}H = 0$, car gaz supposés parfaits et T constant (pour un gaz parfait, H ne dépend que de T).

$\Delta_{\text{mix}}G = (\Sigma\, n_i.\mu_i)_{\text{après}} - (\Sigma\, n_i.\mu_i)_{\text{avant}}$

$$\Delta_{\text{mix}}G = R.T.[n(N_2).\ln\frac{p(N_2)_{\text{après}}}{p(N_2)_{\text{avant}}} + n(\text{Ar}).\ln\frac{(p(\text{Ar})_{\text{après}}}{(p(\text{Ar})_{\text{avant}}}$$

soit $\Delta_{\text{mix}}G = -R.T(n(N_2) + n(\text{Ar})).\ln 2$
$\Delta_{\text{mix}}G = -18{,}9$ kJ

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\left(\frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_p = +R.(n(N_2) + n(\text{Ar})).\ln 2$$

$\Delta_{\text{mix}}S = 63{,}4\ \text{J.K}^{-1}$.

5 **1)** $(\partial\mu_i/\partial T)_{p,n_i} = -S_{m,i}$

2) $\mu^0(T') = \mu^0(T_0) + \displaystyle\int_{T_0}^{T'} S_m^0(T).dT$

$$S_m^0(T) = S_m^0(298\ \text{K}) + \int_{298}^{T} C_p^0\frac{dT''}{T''}$$

$$S_m^0(T) = 161 + 111\ln\frac{T}{298} = -471{,}4 + 111\ln T$$

$\Delta\mu = \mu^0(T') - \mu^0(298\ \text{K})$

$$= 471{,}4\big[T\big]_{298}^{T'} - 111\big[T\ln T - T\big]_{298}^{T'}$$

3) Pour $T = 323$ K, $\Delta\mu = -4{,}14\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

6 **1)** $(\partial\mu_i/\partial p)_{T,n_i} = V_{m_i}$.

2) $\Delta\mu = \mu(298, p) - \mu^0(298) = \displaystyle\int_{p^0}^{p} V_m.d\!\!/ = V_m.(p - p^0)$.

3) $\Delta\mu = \dfrac{M}{\rho}.(p - p^0) = \dfrac{84{,}0.10^{-6}}{0{,}655}\times 49.10^5$

$\approx 0{,}628\ \text{kJ.mol}^{-1}$, ce qui est faible.

7 **1)** $d\mu = V_m.dp - S_m.dT$.

2) Soit $S(\beta) = S(\alpha)$; $\dfrac{d\left(\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0\right)}{dT} = -[S_\alpha^0 - S_\beta^0]$,

d'où : $d(\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0) = -\Delta S^0_{\beta\to\alpha}.dT$.

Si $dT < 0$, $d(\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0) < 0$, à 95,5 °C, $\mu_\alpha^0 = \mu_\beta^0$ donc à $\theta < 95{,}5$ °C, $\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0 < 0$, S_α est la variété stable.

3) $d(\mu_\alpha - \mu_\beta) = (V_\beta - V_\alpha)\,dp - (S_\beta - S_\alpha)\,dT$.

Au nouvel équilibre, $\mu_\beta = \mu_\alpha$ d'où $\Delta T \approx \dfrac{V_\beta - V_\alpha}{S_\beta - S_\alpha}.\Delta p$
soit $\Delta T = 0{,}1$ K (V en m^3 et p en Pa).

8 **1)** $\mu(B) = \mu^0(B)$; $\mu(T) = \mu^0(T)$; $x_B = 0{,}6$; $x_T = 0{,}4$.
$\mu(B) = \mu^0(B) + R.T\ln x_B$ et $\mu(T) = \mu^0(T) + R.T\ln x_T$.

2) $\Delta_{\text{mix}}G = R.T.(n_B.\ln x_B + n_T.\ln x_T)$
$\Delta_{\text{mix}}G = 298\times 8{,}314\times(3\times\ln 0{,}6 + 2\times\ln 0{,}4) = -8{,}34$ kJ.
$\Delta_{\text{mix}}S = -(\partial\Delta_{\text{mix}}G/\partial T) = R.(n_B.\ln x_B + n_T.\ln x_T)$
$\Delta_{\text{mix}}S = 28{,}0\ \text{J.K}^{-1}$.
$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S = 0$
$\Delta_{\text{mix}}S > 0$, car le système est isolé et la transformation irréversible.
$\Delta_{\text{mix}}H = 0$, car dans une solution idéale, $H_m = H_m^*$.

9 **1)** $V_0 = 58{,}01.n_a + 14{,}61.n_e = 1\,000$ mL.

$0{,}96 = \dfrac{46.n_a}{46.n_a + 18.n_e}$

d'où $n_a = 16{,}788$ mol et $n_e = 1{,}788$ mol.

$0{,}56 = \dfrac{46.n_a}{46.n_a + 18.n_e + V.\mu_{\text{eau}}}$ d'où $V = 574{,}6$ mL.

2) Le volume V' de Vodka obtenu est :

$V' = n_a.V'_{m,a} + (n_e + \dfrac{V.\mu_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}).V'_{m,e}$

$V' = 16{,}788\times 56{,}58 + (1{,}788 + \dfrac{574{,}6\times 1}{18})\times 17{,}11$
$= 1\,526{,}6$ mL.
$\Delta V = -47{,}9$ mL : contraction lors du mélange.

10 **1)** $H_2O(v)$: $\mu(T, p) = \mu_v^0(T) + R.T\ln\dfrac{p}{p^0}$;

$H_2O(\ell)$: $\mu(T, p) = \mu_\ell^0(T) + \displaystyle\int_{p^0}^{p} V_m\,d\!\!/$.

2) a) $\displaystyle\int_{p^0}^{p} V_m\,d\!\!/$ négligeable, alors $\ln\dfrac{p^*}{p^0} = \dfrac{\mu_\ell^0(T) - \mu_v^0(T)}{R.T}$

soit $p^* = 3{,}15.10^{-2}$ bar ou 23,6 mm Hg.

b) $\mu_\ell^0(T) + V_m(p^* - p°) = \mu_v^0 + R.T\ln\dfrac{p^*}{p^0}$.

$$\mu_\ell^0(T) - \mu_v^0(T) = R.T\ln\frac{p^*}{p^0} - V_m.p^0\left(\frac{p^*}{p^0} - 1\right)$$

Par résolution graphique de :

$$-8\,570 = 8{,}314\times 298\ln\frac{p^*}{p^0} - 18.10^{-6}\times 10^5\left(\frac{p^*}{p^0} - 1\right),$$

il vient $p^* \approx 3{,}14.10^{-2}$ bar ou 23,5 mm de Hg.
L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un liquide est faible.

11 **1) a)** $\mu_\ell^0(T) = \mu_g^0(T) + R.T\ln\dfrac{p^*}{p^0}$ d'où :

$p^* = e^{\frac{\Delta\mu^0}{R.T}} = 0{,}30$ bar.

b) $\mu_\ell^0(T) + V_m.(p^* - p^0) = \mu_g^0(T) + R.T\ln\dfrac{p^*}{p^0}$, d'où $p^* = 0{,}30$ bar.

2) a) $\mu^0(Br_2, \ell) = H_m°(Br_2, \ell) - T.S_m^0(Br_2, \ell)$
$\mu^0(Br_2, g) = H_m^0(Br_2, g) - T.S_m^0(Br_2, g)$.
Soit $\Delta Y_m^0(g\to\ell) = Y_m^0(Br_2, \ell) - Y_m^0(Br_2, g)$, avec $Y = \mu$, H ou S.
À 298 K, $\Delta\mu^0(298)(g\to\ell) = \Delta H_m^0(g\to\ell) - 298.\Delta S_m^0(g\to\ell)$.
À $T_{éb}$, $\Delta\mu^0(T_{éb})(g\to\ell) = \Delta H_m^0(g\to\ell) - T_{éb}.\Delta S_m^0(g\to\ell)$.
À $T_{éb}$, $\Delta\mu^0(T)(g\to\ell) = 0$,

d'où $T_{éb} = \dfrac{\Delta\mu^0(298)(g\to\ell)}{\Delta S_m^0(g\to\ell)} + 298$

soit $T_{éb} = 330{,}1$ K d'où $\theta_{éb} = 57{,}1$ °C.

b) $\left(\dfrac{\partial\mu_i^0}{\partial T}\right) = -S^0_{m,i}$ d'où $\mu_i^0(T) = \mu_i^0(T_0) - \displaystyle\int_{T_0}^{T} S^0_{m,i}\,dT'$

$$S^0_{m,i}(T) = S^0_{m,i}(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_p\frac{dT'}{T'}$$

Pour $Br_2(\ell)$, $S^0_{m,Br_2(\ell)}(T) = -255{,}6 + 71{,}6\ln T$.

$\mu^0_{Br_2(\ell)}(T) = \mu^0_{Br_2(\ell)}(T_0) + 327{,}2.T - 71{,}6.T.\ln T + 24\,052$

Pour $Br_2(g)$, $S^0_{m,Br_2(g)}(T_0) = 30{,}0 + 37{,}8\ln T$.

$\mu^0_{Br_2(g)}(T) = \mu^0_{Br_2(g)}(T_0) + 7{,}8.T - 37{,}8.T.\ln T + 61\,850$

À $T = T_{éb}$, $\Delta\mu^0(T_{éb})(g\to\ell) = 0$, d'où :
$-319{,}4.T_{éb} + 33{,}8.T_{éb}.\ln T_{éb} + 40\,784 = 0$
d'où, par résolution graphique : $T_{éb} = 330{,}7$ K
soit : $\theta_{éb} = 57{,}7$ °C

12 **1)** $d\mu = V_m.dp - S_m.dT$.

2) $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$.

3) a) $\mu_\alpha(p + dp, T + dT) = \mu_\beta(p + dp, T + dT)$,
d'où : $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$.

b) $V_\alpha.dp - S_\alpha.dT = V_\beta.dp - S_\beta.dT$; $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha}$

4) a) $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{\Delta_{\text{vap}}H^0(T)}{T_{\text{vap}}(V_g - V_\ell)}$.

b) $V_g - V_\ell \approx V_g$; $V_g = \dfrac{R.T_{\text{vap}}}{p}$

d'où : $\dfrac{dp}{p} = \dfrac{\Delta_{\text{vap}}H^0(T)}{R.T^2_{\text{vap}}}.dT_{\text{vap}}$

Corrigé des exercices

Soit : $\ln(p^*/p^0) = 7\,192{,}7 \,.\, \left(\dfrac{1}{373} - \dfrac{1}{T_{vap}}\right) - 6{,}254 \ln \dfrac{T_{vap}}{373}$

c) Avec $p^* = 0{,}75$ bar : $T_{vap} = 365$ K ; $\theta_{vap} = 92$ °C.

13 $\Delta_{vap}H^0 = RT^2 \,.\, \left(\dfrac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}\right)$

$= 15\,968 + 14{,}55 \,.\, T - 0{,}160 \,.\, T^2$

$\Delta_{vap}H^0(169\text{ K}) = 13{,}86\ \text{kJ.mol}^{-1}$

14 **1)** $\Delta H^0 = R \,.\, \ln(10) \,.\, (\log p_2 - \log p_1)/(1/T_1 - 1/T_2)$

$\Delta_{sub}H^0 = 378{,}6\ \text{kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{vap}H^0 = 345{,}1\ \text{kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{fus}H^0 = \Delta_{sub}H^0 - \Delta_{vap}H^0 = 33{,}5\ \text{kJ.mol}^{-1}$

2) $\ln p_{sub} = 23{,}42 - 45\,536/T$

$\ln p_{vap} = 20{,}11 - 41\,508/T$

d'où $T_t = 1217$ K et $P_t = 8{,}2.10^{-7}$ mm Hg.

3) Voir *document* **13) a)** du cours.

15 **1)** $\mu(A)_e = \mu(A)_b$ à l'équilibre.

2) $\mu(A)_e = \mu^0_{c,\infty}(A)_e(T) + R.T \ln C(A)_e$

$\mu(A)_b = \mu^0_{c,\infty}(A)_b(T) + R.T \ln C(A)_b$

3) $R.T \ln C(A)_b / C(A)_e = \mu^0_{c,\infty}(A)_e(T) - \mu^0_{c,\infty}(A)_b(T)$

d'où : $C(A)_b / C(A)_e = e^{(\Delta\mu^0/R.T)} = k$

4) a) $k = 0{,}696$.

b) $\mu^0_{c,\infty}(A)_e(T) - \mu^0_{c,\infty}(A)_b(T) = -R.T \ln k = 898\ \text{J.mol}^{-1}$.

Chapitre 2

1 **1)** $S^0(318\text{ K}) = S^0(298\text{ K}) + \displaystyle\int_{298}^{318} C^0_p \frac{\mathrm{d}T}{T}$

$S^0(318\text{ K}) = 127{,}0 + 81{,}6 \,.\, \ln \dfrac{318}{298} = 132{,}3\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

2) $S^0(373\text{ K}) =$

$$S^0(298\text{ K}) + \int_{298}^{T_{éb}} C^0_{p\ell} \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta_{éb}H^0}{T_{éb}} + \int_{T_{éb}}^{373} C^0_{p_v} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$S^0(373\text{K}) = 127{,}0 + 81{,}6 \ln \dfrac{338}{298} + \dfrac{38{,}0.10^3}{338} + 45{,}2 \ln \dfrac{373}{338}$

$S^0(373\text{ K}) = 254{,}2\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

2 **1) a)** $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(p.V) = \delta Q + V.\mathrm{d}p$
$= T.\mathrm{d}S + V.\mathrm{d}p$.

b) Pour un gaz parfait, $\mathrm{d}H = C_p.\mathrm{d}T$ d'où :

$\mathrm{d}S = C_p . \dfrac{\mathrm{d}T}{T} - \dfrac{V}{T} . \mathrm{d}p$.

2) Le calcul s'effectue à partir des étapes réversibles suivantes :

$C_6H_6(s)$, 278,5 K, 1,0 bar —①→ $C_6H_6(\ell)$, 278,5 K, 1,0 bar —②→ $C_6H_6(\ell)$, 298 K, 1,0 bar

—③→ $C_6H_6(\ell)$, 298 K, p(sat) —④→ $C_6H_6(g)$, 298 K, p(sat) —⑤→ $C_6H_6(g)$, 298 K, 1,0 bar

$S^0(C_6H_6\,,\ell, 298\text{ K}) = S^0(C_6H_6\,, s, 278{,}5\text{ K})$

$$+ \frac{\Delta_{fus}H^0(B)}{T_{fus}} + \int_{278,5}^{298} C_{p\ell}(B) \frac{\mathrm{d}T}{T} + 0 + \frac{\Delta_{vap}H(B, p_{sat})}{298} - \int_{0,127}^{1,0} R \frac{\mathrm{d}p}{p}$$

$S^0(C_6H_6\,, \ell, 298\text{ K}) = 128{,}74 + \dfrac{9\,865}{278{,}5} + 133{,}8 \ln \dfrac{298}{278{,}5} + \dfrac{33{,}86.10^3}{298} - 8{,}314 \ln \dfrac{1{,}0}{0{,}127}$

$S^0(C_6H_6\,, \ell, 298\text{ K}) = 269{,}7\ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3 $CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$

Dans tous les cas :

$$\Delta_r H^0(298\text{ K}) + \int_{298}^{T_f} C^0_{p\,\text{système après combustion}}(T)\,\mathrm{d}T = 0$$

$\Delta_r H^0(298\text{ K}) = -\,282{,}98\ \text{kJ.mol}^{-1}$

a) $C^0_{p\,\text{après combustion}} = C^0_p(CO_2) = 44{,}22 + 8{,}79.10^{-3}.T$,

d'où : $\dfrac{8{,}79.10^{-3}}{2} . (T_f^2 - 298^2) + 44{,}22.(T_f - 298) - 282{,}98.10^3 = 0$

et : $T_f \approx 4\,600$ K

b) $C^0_{p\,\text{après combustion}} = C^0_p(CO_2) + 1/2.C^0_p(O_2) = 59{,}2 + 10{,}88.10^{-3}.T$,

d'où : $\dfrac{10{,}88.10^{-3}}{2} . (T_f^2 - 298^2) + 59{,}2.(T_f - 298) - 282{,}98.10^3 = 0$

et : $T_f = 3\,776$ K

c) $C^0_{p\,\text{après combustion}} = C^0_p(CO_2) + 2.C^0_p(N_2) = 101{,}38 + 16{,}33.10^{-3}.T$,

d'où : $\dfrac{16{,}33.10^{-3}}{2} . (T_f^2 - 298^2) + 101{,}38.(T_f - 298) - 282{,}98.10^3 = 0$

et : $T_f = 2\,566$ K

4 **1) a)** Soit $\overline{M}$ la masse molaire moyenne du mélange et M_0 la masse d'un volume V_{mol} d'air. $\overline{M} = d.M_0$,

soit : $\overline{M} = \rho.d.V_{mol} = \rho.d.\dfrac{R.T}{p} = 52\ \text{g.mol}^{-1}$

$\overline{M} = x_p.M_p + (1 - x_p).M_b$, d'où $x_p = 0{,}43$; $x_b = 0{,}57$.

b) $C_3H_8 + 5\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$

$C_4H_{10} + 13/2\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$

$V(O_2) = (5 \times 0{,}43 + 6{,}5 \times 0{,}57).V = 5{,}855.V$

2) a) $\mathcal{P} = -\,(n_p.\Delta_{comb}H^0(\text{pr}) + n_b.\Delta_{comb}H^0(\text{but}))$.

Dans 1 m³, $n_p = x_p.\dfrac{p.V}{R.T} = 17{,}36$ mol et $n_b = 23{,}0$ mol ;

$\mathcal{P} = 95\,960\ \text{kJ.m}^{-3}$.

b) Considérons 1 mol de mélange :

$\Delta_{comb}H^0 = -\,2\,378\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

Après combustion : 3,57 mol de CO_2 ; 4,57 mol de H_2O et 23,4 mol de N_2 ;

$C^0_{p\,\text{après combustion}} = 3{,}57.C^0_p(CO_2) + 4{,}57.C^0_p(H_2O) + 23{,}4.C^0_p(N_2) = 966{,}2 + 0{,}167.T$.

$0{,}9.\Delta_{comb}H^0 + \displaystyle\int_{298}^{T_f} C^0_{p\,\text{après combustion}}(T)\,\mathrm{d}T = 0$ d'où : $T_f = 2\,120$ K

5 **1)** $Cd + Cl_2(s) = CdCl_2$

• À 250°C (523 K) : $\Delta_r C^0_p = 14{,}8\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^0(523\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) + \displaystyle\int_{298}^{523} \Delta_r C^0_p.\mathrm{d}T = -\,388{,}3\ \text{kJ.mol}^{-1}$

• Pour $T < 594$ K

$Cd\ (s) + Cl_2(s) = CdCl_2\ (s)$

$\Delta_r C^0_p = 14{,}8\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

• Pour 594 K < T < 841 K

$Cd\ (\ell) + Cl_2(s) = CdCl_2\ (s)$

$\Delta_r C^{0'}_p = 11{,}1\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

• $\Delta_r H^0(723\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) + \displaystyle\int_{298}^{594} \Delta_r C^0_p.\mathrm{d}T$

$-\Delta_{fus}H^0(Cd) + \displaystyle\int_{594}^{723} \Delta_r C^{0'}_p.\mathrm{d}T = -\,391{,}9\ \text{kJ.mol}^{-1}$

• Pour 841 K < T < 1038 K

$Cd\ (\ell) + Cl_2(s) = CdCl_2\ (\ell)$

$\Delta_r C^{0''}_p = 16{,}1\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

• $\Delta_r H^0(1\,023\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) + \displaystyle\int_{298}^{594} \Delta_r C^0_p.\mathrm{d}T$

$-\,\Delta_{fus}H^0(Cd) + \displaystyle\int_{594}^{841} \Delta_r C^{0'}_p.\mathrm{d}T$

$+\,\Delta_{fus}H^0(CdCl_2) + \displaystyle\int_{841}^{1023} \Delta_r C^{0''}_p.\mathrm{d}T = -365{,}4\ \text{kJ.mol}^{-1}$

6 **a)** $\Delta_r S^0\ (298\text{ K}) = S^0(C_6H_6) - 3\ S^0(C_2H_2)$
$= -\,430{,}0\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

b) À 70 °C (343 K), $\Delta_r C^0_p = 2{,}0\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^0(343\text{ K}) = \Delta_r S^0(298\text{ K}) + \displaystyle\int_{298}^{343} \Delta_r C^0_p \frac{\mathrm{d}T}{T}$
$= -\,429{,}7\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

c) Pour T > 353 K

$\Delta_r C^{0'}_p = -\,50{,}0\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^0(373\text{ K}) = \Delta_r S^0(298\text{K}) + \displaystyle\int_{298}^{353} \Delta_r C^0_p \frac{\mathrm{d}T}{T}$

$+\,\dfrac{\Delta_{vap}H^0(C_6H_6)}{T_{vap}(C_6H_6)} + \displaystyle\int_{353}^{373} \Delta_r C^{0'}_p \frac{\mathrm{d}T}{T} = -336{,}5\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

7 **1)** À $T^0 = 298$ K : $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i.\Delta_f H^0_i = -90{,}7\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i.S^0_i = -\,221{,}1\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T°.\Delta_r S^0 = -\,24{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

2) $\Delta_r G^0(650\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) - 650.\Delta_r S^0(298\text{ K})$

$\Delta_r G^0(650\text{ K}) = 53{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

3) $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \displaystyle\int_{298}^{T} \Delta_r C^0_p(T')\,\mathrm{d}T'$

$\Delta_r C^0_p(T) = -\,75{,}8 + 0{,}125.T\ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

d'où : $\Delta_r H^0(T) = -73{,}66 - 75{,}8.10^{-3}.T + 6{,}25.10^{-5}.T^2$

$\Delta_r H^0(650\text{ K}) = -\,96{,}5\ \text{kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \displaystyle\int_{298}^{T} \Delta_r C^0_p \frac{\mathrm{d}T}{T}$

$= 173{,}5 - 75{,}8 \ln T + 0{,}125.T$

$\Delta_r S^0(650\text{ K}) = -\,236{,}2\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^0(650\text{ K}) = \Delta_r H°(650\text{ K}) - 650\ \Delta_r S^0(650\text{ K})$

$\Delta_r G^0(650\text{ K}) = 57{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$

Les valeurs trouvées aux questions 2 et 3 pour $\Delta_r G^0(650\text{ K})$ sont très proches (7 % d'écart).

8 **1) a)** $4\ NH_3 + 5\ O_2 = 4\ NO + 6\ H_2O$

b) $4\ NH_3 + 3\ O_2 = 2\ N_2 + 6\ H_2O$

2) $\Delta_r H^0_a = \sum_i \nu_i.\Delta_f H^0_i = -\,908\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_r S^0_a = \sum_i \nu_i.S^0_i = 181\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

Corrigé des exercices

$\Delta_r H_b^0 = -1268\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$; $\Delta_r S_b^0 = 131\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

3) $\Delta_r G_a^0 = -908 - 0{,}181\,.\,T$;

$\Delta_r G_b^0 = -1\,268 - 0{,}131\,.\,T$.

À 1 073 K, $\Delta_r G_a^0 = -1\,102\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$

et $\Delta_r G_b^0 = -1\,409\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

b est la réaction thermodynamiquement favorisée.

9 **1)** $\Delta_r H_i^0 = \dfrac{T_b\,.\,\Delta_r G_i^0(T_a) - T_a\,.\,\Delta_r G_i^0(T_b)}{(T_b - T_a)}$

$\Delta_r S_i^0 = \dfrac{\Delta_r G_i^0(T_a) - \Delta_r G_i^0(T_b)}{(T_b - T_a)}$,

avec $T_a = 300$ K et $T_b = 800$ K

d'où $\Delta_r H_1^0 = -342\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$; $\Delta_r H_2^0 = -314\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$;

$\Delta_r S_1^0 = -140\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$; $\Delta_r S_2^0 = -180\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

$\Delta_r G_1^0 = -342 + 0{,}140\,.\,T$ ($\mathrm{kJ.mol^{-1}}$) ;

$\Delta_r G_2^0 = -314 + 0{,}180\,.\,T$ ($\mathrm{kJ.mol^{-1}}$).

2) $CuO + Cu = Cu_2O$ (3) ; (3) $= \dfrac{(1)-(2)}{2}$,

d'où $\Delta_r G_3^0 = \dfrac{\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0}{2} = -14 - 0{,}020\,.\,T$ ($\mathrm{kJ.mol^{-1}}$).

3) (4) = 2 × (2) – (1), d'où $\Delta_r G_4^0 = 2\,.\,\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0$

soit : $\Delta_r G_4^0 = -286 + 0{,}220\,.\,T$ ($\mathrm{kJ.mol^{-1}}$).

10 **1)** *cf.* cours § 4.3.2., relation (**2.36**).

2) $\dfrac{\mathrm{d}\,(\Delta_r G^0/T)}{\mathrm{d}T} = -\dfrac{\Delta_r H^0}{T^2}$ à p constante,

d'où, en intégrant :

$$\Delta_r G^0(T_1) = T_1\,.\left(\frac{\Delta_r G^0\,(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^{T_1} \Delta_r H^0\,\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\right) \quad (\mathbf{2.37}).$$

$$\Delta_r G^0\,(400\ \mathrm{K}) = 400 \times \left[\frac{120{,}2}{298} + 172{,}5 \times \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

$\Delta_r G^0\,(400\ \mathrm{K}) = 102{,}3\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

On vérifie le résultat en utilisant la relation :

$\Delta_r G^0\,(400\ \mathrm{K}) = \Delta_r H^0\,(400\ \mathrm{K}) - 400\,.\,\Delta_r S^0\,(400\ \mathrm{K})$

et en prenant $\Delta_r H^0\,(400\ \mathrm{K}) = \Delta_r H^0\,(298\ \mathrm{K})$

et $\Delta_r S^0\,(400\ \mathrm{K}) = \Delta_r S^0\,(298\ \mathrm{K})$

$= \dfrac{\Delta_r H^0\,(298\ \mathrm{K}) - \Delta_r G^0\,(298\ \mathrm{K})}{298}$.

11 **1)** $\left(\dfrac{\partial(\Delta_r G^0(T)/T)}{\partial T}\right)_p = -\dfrac{\Delta_r H^0}{T^2}$,

d'où : $\Delta_r H^0 = -T^2\left(\dfrac{\partial(\Delta_r G^0(T)/T)}{\partial T}\right)_p$

$\Delta_r S = -\left(\dfrac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial T}\right)_p$, $\Delta_r C_p = \left(\dfrac{\partial(\Delta_r H^0)}{\partial T}\right)_p$;

d'où : $\Delta_r H^0(T) = -495\,000 - 7{,}8\,.\,T - 0{,}01\,.\,T^2$

$\Delta_r S^0(T) = -40{,}8 - 7{,}8\ \ln T - 0{,}02\,.\,T$

$\Delta_r C_p^0\,(T) = -7{,}8 - 0{,}02\,.\,T$.

2) $\Delta_r H^0(1\,500\ \mathrm{K}) = -529{,}2\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$,

$\Delta_r S^0(1\,500\ \mathrm{K}) = -127{,}8\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$,

$\Delta_r C_p^0\,(1\,500\ \mathrm{K}) = -37{,}8\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$,

$\Delta_r G^0(1\,500\ \mathrm{K}) = -337{,}5\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

12 **1)** $\Delta_r Cp^0 = \dfrac{\mathrm{d}\Delta_r H^0}{\mathrm{d}T}$

$= -5{,}91\,.\,10^{-6}\,.\,T^2 + 3{,}08\,.\,10^{-2}\,.\,T - 31{,}2$ ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$)

$\dfrac{\mathrm{d}\left(\Delta_r G^0/T\right)}{\mathrm{d}T} = -\dfrac{\Delta_r H^0}{T^2}$

soit en intégrant (*cf.* cours § 5.3.2)

avec $\Delta_r G^0$ (298 K) = $\Delta_f G^0(NH_3$, g, 298 K)

$\Delta_r G^0(T) = 9{,}85\,.\,10^{-7}\,.\,T^3 - 1{,}54\,.\,10^{-2}\,.\,T^2$

$+ 31{,}2\,.\,T\,.\ln T - 100\,.\,T - 38\,200$ ($\mathrm{J.mol^{-1}}$)

$\Delta_r S^0(T) = -\dfrac{\mathrm{d}(\Delta_r G^0(T))}{\mathrm{d}T}$

$= -29{,}55\,.\,10^{-7}\,.\,T^2 + 3{,}08\,.\,10^{-2}\,.\,T - 31{,}2\,.\ln T + 68{,}8$ ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$)

2) $\Delta_r Cp^0$ (723 K) = – 12,0 $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$

$\Delta_r G^0$ (723 K) = 30,3 $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$

$\Delta_r S^0$(723 K) = – 116 $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$

$\Delta_r S^0$(723 K) est négatif, ce que laisse prévoir $\sum_i \nu_i(\mathrm{g}) = -1$

13 **1)** $\Delta_r H^0(298\ \mathrm{K}) = \sum_i \nu_i\,.\,\Delta_f H_i^0 = 179\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$,

$\Delta_r S^0(298\ \mathrm{K}) = \sum_i \nu_i\,.\,S_i^0 = 164\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$,

$\Delta_r G^0(298\ \mathrm{K}) = \Delta_r H^0(298\ \mathrm{K}) - 298\,.\,\Delta_r S^0(298\ \mathrm{K})$

$= 130\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

2) $\Delta_r C_p^0(T) = -17\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$,

$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298\ \mathrm{K}) + \displaystyle\int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0(T')\,\mathrm{d}T'$

$= 184 - 0{,}017\,.\,T$ ($\mathrm{kJ.mol^{-1}}$),

$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298\ \mathrm{K}) + \displaystyle\int_{298}^{T} \Delta_r C_p(T')\,\frac{\mathrm{d}T'}{T'}$

$= 261 - 17\ \ln T$ ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$),

$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\,.\,\Delta_r S^0(T)$

$= 184 - 0{,}278\,.\,T + 0{,}017\,.\,T\,.\ln T$ ($\mathrm{kJ.mol^{-1}}$).

3) $\Delta_r G^0(T) = 0$, pour $T = T_i = 1\,165$ K.

14 **1)** H_2 est un corps simple dans son état standard de référence (*cf.* cours § 6.2.).

2) $\Delta H^0 = \Delta_f H^0(\mathrm{g}) - \Delta_f H^0(\ell) = 37\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$;

$\Delta G^0 = \Delta_f G^0(\mathrm{g}) - \Delta_f G^0(\ell) = 3\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

3) $\mu_g(\mathrm{th}) = \mu_g^0(\mathrm{th}) + R.T\ \ln\dfrac{p^*(\mathrm{th})}{p^0}$; $\mu_\ell(\mathrm{th}) = \mu_\ell^0(\mathrm{th})$.

À l'équilibre : $\mu_g(\mathrm{th}) = \mu_\ell(\mathrm{th})$;

d'où : $p^*(\mathrm{th}) = p^0\,.\,\exp((\mu_\ell^0 - \mu_g^0)/R.T)$

$= p^0\,.\,\exp(-\Delta_{vap}G^0/R.T)$

$p^*(\mathrm{th}) = 0{,}30$ bar.

4) $S_g^0(\mathrm{th}) = S_\ell^0(\mathrm{th}) + \Delta_{vap}S^0(\mathrm{th})$

$= S_\ell^0(\mathrm{th}) + \dfrac{\Delta_{vap}H^0 - \Delta_{vap}G^0}{T}$

$S_g^0(\mathrm{th}) = 294\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

5) $\Delta_r H^0 = -265\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$, $\Delta_r G^0 = -169\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$;

d'où : $\Delta_r S^0 = \dfrac{\Delta_{vap}H^0 - \Delta_{vap}G^0}{T} = -322\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$

15 **1)** $C(\mathrm{g}) + 1/2\ O_2 + 2\ H_2 = CH_3OH$

À l'aide des relations (**2.25**), (**2.30**) et (**2.35**), il vient :

$\Delta_f H_\ell^0$ (MeOH ; 64,7 °C) = – 238,31 $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$;

$\Delta_f S_\ell^0$ (MeOH ; 64,7 °C) = – 242,2 $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$;

$\Delta_f G_\ell^0$ (MeOH ; 64,7 °C) = – 156,52 $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$;

$\Delta_f H_g^0$ (MeOH ; 64,7 °C) = – 202,43 $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$;

$\Delta_f S_g^0$ (MeOH ; 64,7 °C) = – 136,1 $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$;

$\Delta_f G_g^0$ (MeOH ; 64,7 °C) = – 156,48 $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

Pour la réaction : MeOH(ℓ) = MeOH(g)

$\Delta_r G^0$(64,7 °C) = $\Delta_f G_g^0$ (MeOH ; 64,7 °C)

– $\Delta_f G_\ell^0$(MeOH ; 64,7 °C)

soit : $\Delta_r G^0$(64,7 °C) = 0 ; θ = 64,7 °C est la température d'ébullition du méthanol.

2) À l'aide des relations (**2.30**) et (**2.38**), il vient :

• pour le liquide :

$\Delta S_\ell^0(T) = -246{,}2 + 0{,}68\ \ln T$ ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$)

$\Delta_f G_\ell^0(T) = -238{,}47\,.\,10^3 + 246{,}8\,.\,T$

$- 0{,}68\,.\,T\,.\ln T$ ($\mathrm{J.mol^{-1}}$) ;

• pour le gaz :

$\Delta S_g^0(T) = 78{,}9 - 36{,}92\ \ln T$ ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$)

$\Delta_f G_g^0(T) = -189{,}9\,.\,10^3 - 115{,}8\,.\,T$

$+ 36{,}92\,.\,T\,.\ln T$ ($\mathrm{J.mol^{-1}}$)

3) Soit : MeOH(ℓ) = MeOH(g)

• À l'équilibre : $\mu(\mathrm{g}) - \mu(\ell) = 0$

D'où : $\mu(\mathrm{g}) - \mu(\ell) = \mu_g^0 - \mu_\ell^0 + R.T\ \ln\dfrac{p^*}{p^0} = 0$

Or : $\mu_g^0 - \mu_\ell^0 = \Delta_f G_g^0 - \Delta_f G_\ell^0$

d'où : $\ln\dfrac{p^*}{p^0} = \dfrac{\Delta_f G_\ell^0 - \Delta_f G_g^0}{R.T}$

Soit : $\ln\left(\dfrac{p^*}{p^0}\right) = -\dfrac{5\,842}{T} - 4{,}52\ \ln T + 43{,}61$

• Pour θ = 64,7 °C, soit T = 337,7 K, $p^* = p^0$.

• Lorsque p^* = 0,050 bar, $T \approx 275{,}4$ K, soit $\theta \approx 2{,}4$ °C.

16 **1)** $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\,.\,\Delta_r S^0 = 3{,}08\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

2) $p(E) = (1-\xi)\,.\,p^0$; $p(Z) = \xi\,.\,p^0$

$G = \sum_i n_i\,.\,\mu_i = (1-\xi)\,.\,\mu(E) + \xi\,.\,\mu(Z)$

$G = (1-\xi)\,.\,\mu^0(E) + (1-\xi)\,.\,R.T\ \ln(1-\xi)$

$+ \xi\,.\,\mu°(Z) + \xi\,.\,R.T\ \ln\xi$,

d'où :

$G = \mu^0(E) + \xi\,\Delta_r G^0 + R.T\,.\,[(1-\xi)\ \ln(1-\xi) + \xi\ \ln\xi]$

3) $\Delta_r G = \left(\dfrac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G^0 + R.T\ \ln\dfrac{\xi}{1-\xi}$.

Lorsque $\Delta_r G = 0$, $\dfrac{\xi_{éq}}{1-\xi_{éq}} = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta_r G^0}{R.T}}$, d'où $\xi_{éq} = 0{,}224$ mol.

4) $Y = G - \mu^0(E) = \xi\,.\,\Delta_r G^0 + R.T\,.\,[(1-\xi)\ \ln(1-\xi)$

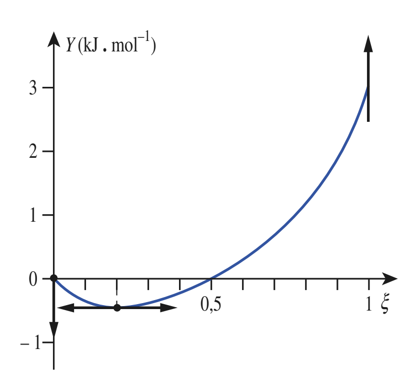
$+ \xi\ \ln\xi]$.

• Pour $\xi = 0$, $Y = 0$; pour $\xi = 1$, $Y = \Delta_r G^0$.

• Lorsque $\xi \to 0$, $\Delta_r G \to -\infty$.

• Lorsque $\xi \to 1$, $\Delta_r G \to +\infty$.

Corrigé des exercices



Chapitre 3

1 **1)** À 1500 K, $\mathcal{A}^0 = 337\ \text{kJ.mol}^{-1}$; $K^0 = 5{,}64.10^{11}$.

À 3000 K, $\mathcal{A}^0 = 119\ \text{kJ.mol}^{-1}$; $K^0 = 116$.

La réaction est favorisée à basse température, elle est donc exothermique.

2) a) et b) D'après la relation **(3.15)** :

$\mathcal{A}(T) = \mathcal{A}^0(T) - R.T\ln Q$,

avec $Q = \dfrac{(n_{H_2O})^2}{(n_{H_2})^2(n_{O_2})} \cdot \dfrac{n \cdot p^0}{p}$; d'où :

α) $\mathcal{A} = 324\ \text{kJ.mol}^{-1}$ évolution $\xrightarrow{1}$

β) $\mathcal{A} = 228\ \text{kJ.mol}^{-1}$ évolution $\xrightarrow{1}$

γ) $\mathcal{A} = -96\ \text{kJ.mol}^{-1}$ évolution $\xleftarrow{2}$

2 **1)** $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T.\Delta_r S^0$; $K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R.T}}$.

À 500 K, $\Delta_r G^0(500\ \text{K}) = 2{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}$; $K^0(500) = 0{,}510$.

À 800 K, $\Delta_r G^0(800\ \text{K}) = -48{,}26\ \text{kJ.mol}^{-1}$; $K^0(800) = 1{,}42.10^3$.

2) $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$

$n_0.(1-\tau)$ $\quad n_0.\tau$ $\quad n_0.\tau$

$K^0 = \dfrac{\tau^2.(p/p^0)}{1-\tau^2}$, d'où $\tau = \left(\dfrac{K^0}{p^0/p + K^0}\right)^{1/2}$.

À 500 K, sous 1,0 bar, $\tau = 0{,}58$.

3) À 500 K, sous 10,0 bar, $\tau' = 0{,}22$.

3 **1)** $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i.\Delta_f H_i^0 = -90{,}7\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i.\Delta_f G_i^0 = -24{,}6\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

2) $\Delta_r S^0 = \dfrac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = -221{,}8\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r S^0 < 0$, car $\Sigma\nu_i(g) < 0$.

3) $-R.T\ln K^0 = \Delta_r H^0 - T.\Delta_r S^0$, d'où :

$$T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0 - R\ln K^0} \approx 500\ \text{K}$$

4) $CO(g) + 2\,H_2(g) = CH_3OH(g)$

	CO(g)	2 H₂(g)	CH₃OH(g)	
n_0	3	5	0	$n_{tot} = 8$
$n_{éq}$	$3-\xi$	$5-2.\xi$	ξ	$n_{tot} = 8-2.\xi$

$$K^0 = \frac{\xi.(8-2.\xi)^2}{(3-\xi).(5-2.\xi)^2}\cdot\left(\frac{p^0}{p}\right)^2$$

$$p = p^0.\left(\frac{\xi.(8-2.\xi)^2}{(3-\xi).(5-2.\xi)^2.K^0}\right)^{1/2}$$

d'où $p = 358$ bar, avec $\xi = 2{,}4$ mol.

5) a) $CO(g) + 2\,H_2(g) = CH_3OH(g)$

$n_{éq}$ $\quad (a-x) \quad 2-2.x \quad x$

$n_{tot} = (a+2-2.x)$

$$K^0 = \frac{x.(a+2-2.x)^2.p^{0\,2}}{(a-x).(2-2.x)^2.p^2}$$

soit : $K^0 = \dfrac{x}{4.(a-x).(1-x)^2}\cdot\left(\dfrac{p^0.V}{R.T}\right)^2$

En différentiant logarithmiquement :

$$\frac{dx}{x} - \frac{da}{(a-x)} + \frac{dx}{(a-x)} + \frac{2.dx}{(1-x)} = 0$$

d'où : $\dfrac{dx}{da} = \dfrac{1}{(a-x)}\cdot\dfrac{2}{\dfrac{1}{x} + \dfrac{1}{(a-x)} + \dfrac{2}{(1-x)}}$

Comme $x < \inf(1, a)$, $\dfrac{dx}{da} > 0$, x croît avec a.

b) $x = 0{,}9$ pour $a = x + \dfrac{x}{K^0}\cdot\left(\dfrac{p^0.V}{2.(1-x).R.T}\right)^2$, soit $a = 41{,}6$ mol.

4 **1)** ρ augmente lorsque T diminue, la réaction est donc exothermique.

2) $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$

	2 SO₂	O₂	2 SO₃	
n_0	2	1	0	
$n_{éq}$	$2.(1-\rho)$	$1-\rho$	$2.\rho$	$n_{tot} = 3-\rho$

$$K^0 = \frac{\rho^2.(3-\rho)}{(1-\rho)^3}\cdot\frac{p^0}{p}$$

À 550 °C, $K_1^0 = 176$. À 420 °C, $K_2^0 = 7{,}07.10^4$.

$$\Delta_r H^0 = \frac{R.T_1.T_2.\ln(K_2^0/K_1^0)}{(T_2-T_1)} = -218{,}7\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0}{T_i} + R\ln K_i^0 = -222{,}7\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

5 **1) a)** $K^0 = \left(\dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)}\right)^3$ et $\ln K^0(T) = -\dfrac{\Delta_r H^0}{R.T} + \text{Cte}$.

En traçant $\ln K^0(T) = f(1/T)$, il vient : $\Delta_r H^0 \approx 430\ \text{kJ.mol}^{-1}$

b) $\Delta_f H^0(Cr_2O_3) = 3.\Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_r H^0 = -1\,155\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

2) $Cr_2O_3(s) + 3\,H_2(g) = 2\,Cr(s) + 3\,H_2O(g)$

	Cr₂O₃(s)	3 H₂(g)	2 Cr(s)	3 H₂O(g)
n_0	$5{,}0.10^{-4}$	0,1	0	0
$n_{éq}$	$5{,}0.10^{-4}-\xi$	$0{,}1-3.\xi$	$2.\xi$	$3.\xi$

$n_{tot}(\text{gaz}) = 0{,}1$ mol

a) $\dfrac{3.\xi}{0{,}1-3.\xi} = K^{0\,1/3}$, d'où $3.\xi = 3{,}66.10^{-5}$ mol.

$p = \dfrac{n.R.T}{V} \approx 1{,}0$ bar

d'où : $p(H_2O) \approx 3{,}66.10^{-4}$ bar et $p(H_2) \approx 1{,}0$ bar

b) $n(Cr) = 2.\xi = 2{,}44.10^{-5}$ mol.

3) $n(Cr)_{éq} = 1{,}0.10^{-3}$ mol, $n(H_2O)_{éq} = 1{,}5.10^{-3}$ mol, $n(H_2)_{éq} = 9{,}85.10^{-2}$ mol, d'où $K^0 = 3{,}56.10^{-6}$.

À l'aide du graphe du **1) a)**, $T \approx 1620$ K soit $\theta \approx 1345$ °C.

6 **1)** $2\,NO_2 = N_2O_4$

2 NO₂	N₂O₄	
0	n_0	
$2.n_0.\alpha$	$n_0.(1-\alpha)$	$n_{tot} = n_0.(1+\alpha)$

$d = \dfrac{M(N_2O_4)}{\bar{M}_{air}.(1+\alpha)}$, d'où $\alpha = \dfrac{M(N_2O_4)}{\bar{M}_{air}.d} - 1 \approx 0{,}284$;

2) $K^0 = \dfrac{p(N_2O_4).p^0}{p(NO_2)^2}$

$$= \frac{(1-\alpha).(1+\alpha)}{(2.\alpha)^2} = \frac{1-\alpha^2}{4.\alpha^2}\cdot\frac{p^0}{p} = 2{,}85$$

7 **1)** $\ln K(850\ °C) = \ln K(500\ °C) - \dfrac{\Delta_r H^0}{R}\left(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}\right)$,

d'où : $K(850\ °C) = 15{,}57$

2) a) $CH_4(g) = C(cr) + 2\,H_2(g)$

éq $\quad n_0.(1-\alpha) \quad 2.n_0.\alpha \quad n_{tot} = n_0.(1+\alpha)$

$$K = \frac{p(H_2)^2}{p(CH_4).p^0} = \frac{4.\alpha^2.p}{(1-\alpha).(1+\alpha).p^0} = \frac{4.\alpha^2}{(1-\alpha)}\cdot\frac{R.T}{V.p^0}$$

d'où : $\dfrac{4.\alpha^2}{(1-\alpha)} = \dfrac{K.V.p^0}{R.T} = 8{,}34$ et $\alpha = 0{,}74$.

b) $p = (1+\alpha).\dfrac{R.T}{V} = 3{,}25$ bar.

$d = \dfrac{\Sigma\, n_i(g).M_i(g)}{29\,\Sigma\, n_i(g)} = 0{,}14$

8 **1)** $\Delta_r C_p = 33{,}1 - 19{,}4.10^{-3}\,T$.

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298\ \text{K}) + \int_{298}^{T}\Delta_r C_p\,dT'$$

$\Delta_r H^0(T) = 474{,}6.10^3 + 33{,}1.T - 9{,}7.10^{-3}\,T^2\ (\text{J.mol}^{-1})$.

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298\ \text{K}) + \int_{298}^{T}\Delta_r C_p\,\frac{dT'}{T'}$$

$\Delta_r S^0(T) = -94{,}0 + 33{,}1\ln T - 19{,}4.10^{-3}\,T\ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$.

$\Delta_r G^0 = \Delta_r H° - T.\Delta_r S^0$

soit $\Delta_r G^0(T) = 474{,}6.10^3 + 127{,}1.T - 33{,}1.T.\ln T + 9{,}7.10^{-3}.T^2\ (\text{J.mol}^{-1})$

et $\ln K(T) = -\dfrac{\Delta_r G^0(T)}{R.T} = -\dfrac{57{,}08.10^3}{T} - 15{,}29 + 4{,}0\ln T - 1{,}17.10^{-3}\,T$.

2) À 2 000 K, $\Delta_r G^0 = 264{,}4\ \text{kJ.mol}^{-1}$ et $K^0 = 1{,}24.10^{-7}$.

3) $2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$

$2.(1-\alpha) \quad 2.\alpha \quad \alpha \quad n_{tot} = 2+\alpha$

$$K^0 = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2.(2+\alpha)}\cdot\frac{p}{p^0}$$

d'où $\alpha \approx \left(2.K^0.\dfrac{p^0}{p}\right)^{1/3}$ soit $\alpha \approx 6{,}3.10^{-3}$.

9 **1) a)** $\Delta_r H^0 = -80{,}64\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_r G^0 = -40{,}03\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

Corrigé des exercices

$\Delta_r S^0 = \dfrac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = -136{,}3\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

b) $K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R.T}} = 1{,}04.10^7$.

$S^0_{pr} = \Delta_r S° - \Sigma \nu_i . S^0_{i\ réactif} = 297{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

2) $\dfrac{1}{T_1} = \dfrac{1}{T_0} - \dfrac{R}{\Delta_r H^0} . \ln \dfrac{K_1^0}{K_0^0}$, d'où $T_1 = 500$ K.

3) a) $CH_4 + CH_2CO = CH_3COCH_3$

éq $(1-x)$ $(1-x)$ x $n_{tot} = 2 - x$

$K = \dfrac{x.(2-x)}{(1-x)^2} . \dfrac{p^0}{p}$, d'où $x = 0{,}78$

b) $p \approx 125$ bar.

10 **1)** $\Delta_r H^0 = -92{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_r S^0 = -198{,}7\ J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_r G^0\ (400\ K) = -12{,}7\ kJ.mol^{-1}$; $K^0 = 45{,}6$.

2) $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$

n_0 n $3.n$ 0 $n_{tot} = 4.n$

$n_{éq}$ $n(1-\alpha)$ $3n(1-\alpha)$ $2n\alpha$ $n_{tot} = 2n(2-\alpha)$

a) Lors du mélange, juste avant réaction,

$p_{tot} = \dfrac{4.n.R.T}{V'} = 2{,}0$ bar

$\dfrac{R.T}{V'} = \dfrac{0{,}5}{n}$ d'où $\dfrac{p_i}{n_i} = \dfrac{0{,}5}{n}$

alors : $p(N_2)_{éq} = 0{,}5.(1-\alpha)$

$p(H_2)_{éq} = 1{,}5.(1-\alpha)$

$p(NH_3)_{éq} = \alpha$.

$K^0 = \dfrac{\alpha^2}{0{,}5 \times (1{,}5)^3.(1-\alpha)^4}$, d'où $\alpha = 0{,}715$.

b) Avancement $\xi = n.\alpha$,

or $n = \dfrac{p_0(N_2).V}{R.T} = 3{,}0.10^{-2}$ mol,

d'où : $\xi = 2{,}15.10^{-2}$ mol.

c) $p(N_2) = 0{,}143$ bar ; $p(H_2) = 0{,}428$ bar ;
$p(NH_3) = 0{,}715$ bar.

3) • $\Delta G = G_{éq} - G_{in}$

$G_{in} = \Sigma n_{i,0}.\mu_{i,0} = n.[\mu^0_{N_2} + 3.\mu^0_{H_2} + 3.R.T \ln 3]$

$G_{éq} = \Sigma n_{i,éq}.\mu_{i,éq}$

$= n.[(1-\alpha).\mu_{N_2} + 3.(1-\alpha).\mu_{H_2} + 2.\alpha.\mu_{NH_3}]$

$= n.\mu_{N_2,éq} + 3.n.\mu_{H_2,éq} + n.\alpha.\Delta_r G$

or $\Delta_r G = 0$ d'où $G_{éq} = n.\mu_{N_2,éq} + 3.n.\mu_{H_2,éq}$

$G_{éq} = n.[\mu^0_{N_2} + R.T \ln \dfrac{(1-\alpha)}{2}$

$+ 3.\mu^0_{H_2} + 3.R.T.\ln \dfrac{3.(1-\alpha)}{2}]$

d'où $\Delta G = G_{éq} - G_{in} = 4.n.R.T.\ln \dfrac{(1-\alpha)}{2} = -778$ J

• $\Delta H = \xi.\Delta_r H^0 = -1982$ J.

• $\Delta S = \dfrac{\Delta H - \Delta G}{T} = -3{,}0\ J.K^{-1}$.

11 **1)** $\Delta_r G^0 = -\mathcal{A}^0 = 87{,}0.10^3 - 59{,}4.T.\log_{10} T$
$- 31{,}6.T$ $(J.mol^{-1})$;

$\Delta_r H^0 = -T^2 . \dfrac{\partial(\Delta_r G^0 / T)}{\partial T}$,

d'où : $\Delta_r H^0 = 87{,}0.10^3 + 25{,}8.T$ $(J.mol^{-1})$;

$\Delta_r S^0 = -\dfrac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial T}$

$= 59{,}4 \log_{10} T + 57{,}4$ $(J.K^{-1}.mol^{-1})$.

2) $\Delta_r G^0(T) = 0$, pour $T = T_i \approx 460$ K.

3) $\mathcal{A}^0(473\ K) = 3\,100\ J.mol^{-1}$; $K^0(473\ K) = 2{,}2$.

4) a) $\mathcal{A}(473\ K) = \mathcal{A}^0(473\ K) - 473.R.\ln Q$,

avec $Q = \dfrac{n(N_2).n(H_2)^3}{n(NH_3)^2.n^2} . \left(\dfrac{p}{p^0}\right)^2$.

α) $Q = 64$; $\mathcal{A} = -13{,}25\ kJ.mol^{-1}$.

β) $Q = 2{,}93.10^{-5}$; $\mathcal{A} = 44{,}15\ kJ.mol^{-1}$.

b) Pour **α**, $\mathcal{A} < 0$ $\xleftarrow{2}$; Pour **β**, $\mathcal{A} > 0$ $\xrightarrow{1}$

c) $2\,NH_3 = 3\,H_2 + N_2$

éq $(0{,}96 - 2.\xi)$ $(0{,}03 + 3.\xi)$ $(0{,}01 + \xi)$

$n_{tot} = 1 + 2.\xi$

$K^0 = \dfrac{(0{,}01+\xi)^4.27}{(0{,}96-2.\xi)^2.(1+2.\xi)^2}.100 = 2{,}2$

d'où $\xi = 0{,}147$ et $n(NH_3) = 0{,}666$ mol ;
$n(H_2) = 0{,}471$ mol ; $n(N_2) = 0{,}157$ mol.

12 **1)** $2\,CuBr_2 = 2\,CuBr + Br_2$

↑ ↑ ↑ ↑

+II –I +I 0

L'élément cuivre est réduit, l'élément brome est oxydé.

2) $K^0 = \dfrac{p(Br_2)}{p^0}$ et $\Delta_r G_i^0 = -R.T_i.\ln K_i^0$.

À 450 K, $\Delta_r G_1^0 = 18{,}72\ kJ.mol^{-1}$.

À 550 K, $\Delta_r G_2^0 = 1{,}82\ kJ.mol^{-1}$.

3) $\Delta_r H^0 = \dfrac{T_2.\Delta_r G_1^0 - T_1.\Delta_r G_2^0}{(T_2 - T_1)} = 94{,}77\ kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_r S^0 = \dfrac{\Delta_r G_1^0 - T_1.\Delta_r G_2^0}{(T_2 - T_1)} = 169\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

4) a) À l'équilibre, $p(Br_2) = 6{,}71.10^{-1}$ bar,

d'où : $n(Br_2) = \dfrac{p(Br_2)_{éq}.V}{R.T} = 0{,}147$ mol

$n(CuBr) = 0{,}294$ mol ; $n(CuBr_2) = 0{,}206$ mol.

b) Si tout Cu Br_2 disparaît, $n(Br_2) = 0{,}250$ mol

et $V = \dfrac{n(Br_2).R.T}{p(Br_2)_{éq}} = 17{,}0$ L.

5) $\mathcal{A} = R.T.\ln \dfrac{K^0}{Q}$;

$Q = p(Br_2) = n(Br_2).\dfrac{R.T}{V} = 0{,}457$ bar ;

$\mathcal{A} = 1{,}76\ kJ.mol^{-1}$.

$\mathcal{A} > 0$, $\xrightarrow{1}$ seule évolution naturelle possible ; comme le système ne contient pas de Cu Br_2, il n'évolue pas.

13 **1)** $\Delta_r H^0_{comb} + \displaystyle\int_{298}^{T} C_{p_{\text{après combustion}}} . dT' = 0$

$\Delta_r H^0_{comb} = -283{,}0\ kJ.mol^{-1}$,

$C_{p_{\text{après combustion}}} = C_p(CO_2) + 2.C_p(N_2)$

d'où : $T_f = 3\,267$ K

2) a) $K^0(T) = \exp(-\Delta_r G^0(T)/R.T)$

$= \exp\left(+\dfrac{\Delta_r S^0}{R} - \dfrac{\Delta_r H^0}{R.T}\right)$

soit : $\Delta_r S^0 \approx -86{,}5\ J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_r H^0 \approx -283{,}0\ kJ.mol^{-1}$.

b) $CO + 1/2\,O_2 = CO_2 + N_2$ n_{total}

$t = 0$ 1 0,5 0 2 3,5

$t_{éq}$ $(1-\alpha)$ $0{,}5(1-\alpha)$ α 2 $(3{,}5 - \frac{\alpha}{2})$

$K^0 = \dfrac{p(CO_2).(p^0)^{1/2}}{p(CO).(p(O_2))^{1/2}} = \dfrac{\alpha.\sqrt{7-\alpha}}{(1-\alpha)^{3/2}} . \left(\dfrac{p^0}{p}\right)^{1/2}$

c) $\ln K^0(T) = a + \dfrac{b}{T_f}$, d'où $T_f = \dfrac{b}{-a + \ln K^0}$

d'où : $T_f = f_1(\alpha)$

Pour $\alpha = 0{,}80$, $K^0 = 22{,}27$ et $T_f \approx 2\,520$ K.

d) Il se forme α mol de CO_2, la chaleur $\alpha.\Delta_r H^0$ correspondante chauffe α mol de CO_2, $(1-\alpha)$ mol de CO, $0{,}5.(1-\alpha)$ mol de O_2 et 2 mol de N_2 :

$\alpha.\Delta_r H^0 + [2.C_p(N_2) + \alpha.C_p(CO_2) + (1-\alpha).C_p(CO)$
$+ 0{,}5.(1-\alpha).C_p(O_2)].(T_f - T_0) = 0$

soit : $T_f = 298 + \dfrac{283{,}0.10^3.\alpha}{102 - 6{,}7.\alpha} = f_2(\alpha)$

$\alpha = 0{,}80$, $T_f \approx 2\ 640$ K

e) Une résolution graphique montre que f_1 et f_2 se coupent pour $T_f = 2\,530$ K et $\alpha \approx 0{,}77$.

14 **1)** $\Delta_f H^0(HCl) = (2.\Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_r H^0)/4$

$= -92{,}5\ kJ.mol^{-1}$.

2) $Q = \dfrac{n}{2}.|\Delta_r H^0| = \dfrac{m}{2.M}.|\Delta_r H^0| = 802{,}8$ kJ.

3) $\Delta_r H^0(700\ K) = \Delta_r H^0(298\ K) + \displaystyle\int_{298}^{700} \Delta_r C_p dT$

$= -1\,176\ kJ.mol^{-1}$,

soit une variation de 3 %.

4) a) $\Delta_r G^0 = \Sigma \nu_i.\Delta_f G_i^0 = -76{,}8\ kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_r S^0 = \dfrac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = -124{,}8\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

b) $\ln K^0 = \dfrac{-\Delta_r G^0}{R.T} = \dfrac{-\Delta_r H^0}{R.T} + \dfrac{\Delta_r S^0}{R}$

d'où : $a = -\dfrac{-\Delta_r H^0}{R} = 1{,}37.10^4$

et : $b = \dfrac{\Delta_r S^0}{R} = -15{,}0$

5) a) $O_2(g) + 4\,HCl(g) = 2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2(g)$

$n_{éq}$ $(2{,}2-\xi)$ $(2{,}5-4.\xi)$ $2.\xi$ $2.\xi$

$(2{,}2 - \xi) = 2.(2{,}5 - 4.\xi)$

d'où : $\xi = 0{,}4$ mol et $n(Cl_2) = 0{,}8$ mol.

Corrigé des exercices

b) $K^0 = \dfrac{16\,.\,\xi^4\,.\,(4{,}7-\xi)}{(2{,}2-\xi)\,.\,(2{,}5-4\,.\,\xi)^4}\,.\,\dfrac{p^0}{p} = 1{,}49$

et : $T_1 = \dfrac{a}{-b+\ln K} = 890\ \text{K}$

6)

	$O_2(g)$	$+\ 4\,HCl(g)$	$=$	$2\,H_2O(g)$	$+\ 2\,Cl_2(g)$
n_0	n_1	n_2		0	0
$n_{éq}$	$n_1-0{,}2.n_2$	$0{,}2.n_2$		$0{,}4.n_2$	$0{,}4.n_2$

a) $\dfrac{p(Cl_2)}{p(HCl)} = \dfrac{0{,}4\,.\,n_2}{0{,}2\,.\,n_2} = 2.$

b) Nécessairement :
$p(H_2O) = p(Cl_2)$ et $p(Cl_2) = 2\,.\,p(HCl)$,

d'où : $K^0 = \dfrac{p(H_2O)^2\,.\,p(Cl_2)^2}{p(O_2)\,.\,p(HCl)^4} = \dfrac{16}{p(O_2)}$

d'où : $p(O_2) = 0{,}63$ bar.

Chapitre 4

1 ■ **1) a)** $v = 4$.
b) $2\,.\,p(CO_2) = p(H_2)$, d'où $v = 3$.
c) $2\,.\,p(CO_2) = p(H_2)$ et $p(CH_4) = p(O_2)$, $v = 2$.
2) a), b) et **c)** $v = 2$.
Vu la nature du système, les contraintes imposées dans **b)** et **c)** ne modifient pas v, aucune relation particulière n'apparaissant alors.
3) a), b) et **c)** $v = 3$.
Même remarques qu'au **2)**.
■ Pour chacun des systèmes **1**, **2** et **3**, le nombre de paramètres à fixer pour définir un état d'équilibre est donné par la variance.

2 **1) a)** La pression est facteur d'équilibre si $\Sigma\nu_i(g) \neq 0$
b) La température est facteur d'équilibre si la réaction n'est pas athermique ($\Delta_rH^0 \neq 0$)
2) La pression n'est facteur d'aucun équilibre (pour tous $\Sigma\nu_i(g) \neq 0$) ; la température est facteur d'équilibre pour a) , b) et d) ($\Delta_rH^0 \neq 0$).

3 **1)** Ce sera possible si $v \geq 2$ (*cf.* § 2.1.1.).
a) $v = 2$; possible.
b) $v = 1$; impossible.
c) $v = 2$; possible.
2) a) $\sum_i \nu_i(g) > 0$, si $p\nearrow$, évolution $\xleftarrow{2}$
b) Rupture d'équilibre ZnO(s) disparaît.
c) $\sum_i \nu_i(g) > 0$, si $p\nearrow$, évolution $\xleftarrow{2}$

4 **1)** $p(Hg) = 2\,.\,p(O_2)$, d'où $v = 1$.
Connaissant un paramètre intensif, par exemple T, tous les autres paramètres intensifs peuvent être déterminés.
2) Il y a équilibre si $p = 3{,}9$ bar, c'est-à-dire si HgO est en excès.
$n(\text{gaz}) = \dfrac{p\,.\,V}{R\,.\,T} = \dfrac{3{,}9\,.\,10^5 \times 1{,}00\,.\,10^{-3}}{8{,}314 \times 773} = 6{,}07\,.\,10^{-2}$ mol ;
$n_0(HgO) = 2/3\,.\,n(\text{gaz}) = 4{,}05\,.\,10^{-2}$ mol ;
$m_0(HgO) = n_0(HgO)\,.\,M(HgO) = 8{,}76$ g.

3) a) Si $n(HgO)$ augmente, pas d'évolution car $a(HgO) = 1$.

b) $Q = \dfrac{n(O_2)\,.\,n(Hg)^2}{(p^0)^3}\,.\left(\dfrac{R\,.\,T}{V}\right)^3$;

si $n(O_2)$ augmente, $Q > K$ évolution $\xleftarrow{2}$

5 **1)** (A) $v = 1$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = -3$
(B) $v = 2$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = +1$
(C) $v = 1$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = 0$
(D) $v = 2$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = +1$
(E) $v = 1$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = +5$

2) a), b) et **c)**

perturbation \ système	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
$\Delta T > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$
$\Delta p > 0$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	rien	$\xleftarrow{2}$	$\xleftarrow{2}$
$\Delta n_{V,T} > 0$	rien	rien	rien	rien	rien
$\Delta n_{p,T} > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	rien	$\xrightarrow{1}$	$\xrightarrow{1}$

6 **1) 1** $v = 3$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = +1$
2 $v = 3$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = -2$
3 $v = 3$ $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = +2$

2) a), b) et **c) α)**

perturbation \ système	1	2	3
$\Delta p > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$
$\Delta n_{p,T} > 0$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$
$\Delta n(H_2)_{V,T} > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$
$\Delta n(CO_2)_{V,T} > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xrightarrow{1}$

β) *Système* 1 : $Q = \dfrac{n(CO_2)\,.\,n(H_2)^2}{n(CH_4)\,.\,n(O_2)\,.\,n}\,.\,\dfrac{p}{p^0}$.

• $n(H_2)\nearrow$: $\dfrac{dQ}{Q} = 2\,.\,\dfrac{dn(H_2)}{n(H_2)} - \dfrac{dn}{n} = \dfrac{dn}{n\,.\,x_{H_2}}\,.\,(2 - x_{H_2})$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0$; $Q > K^0$ $\xleftarrow{2}$

• $n(CO_2)\nearrow$: $\dfrac{dQ}{Q} = \dfrac{dn(CO_2)}{n(CO_2)} - \dfrac{dn}{n} = \dfrac{dn}{n\,.\,x_{CO_2}}\,.\,(1 - x_{CO_2})$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0$; $Q > K^0$ $\xleftarrow{2}$

Système 2 : $Q = \dfrac{n(CH_3OH)\,.\,n(H_2O)}{n(CO_2)\,.\,n(H_2)^3}\,.\,n^2\,.\,\dfrac{p^{0\,2}}{p^2}$.

• $n(H_2)\nearrow$: $\dfrac{dQ}{Q} = \dfrac{2\,.\,dn}{n} - \dfrac{3\,.\,dn(H_2)}{n(H_2)}$

$\dfrac{dQ}{Q} = \dfrac{-2\,.\,dn}{n\,.\,x_{H_2}}\,.\,(\tfrac{3}{2} - x_{H_2})$

$\dfrac{dQ}{Q} < 0$; $Q < K^0$ $\xrightarrow{1}$

• $n(CO_2)\nearrow$: $\dfrac{dQ}{Q} = \dfrac{2\,.\,dn}{n} - \dfrac{dn(CO_2)}{n(CO_2)} = \dfrac{-2\,.\,dn}{n\,.\,x_{CO_2}}\,.\,(\tfrac{1}{2} - x_{CO_2})$

– si $x_{CO_2} < 1/2$, $\dfrac{dQ}{Q} < 0$; $Q < K^0$ $\xrightarrow{1}$

– si $x_{CO_2} > 1/2$, $\dfrac{dQ}{Q} > 0$; $Q > K^0$ $\xleftarrow{2}$

– si $x_{CO_2} = 1/2$, l'ajout de CO_2 conduit alors à $x_{CO_2} > 1/2$ et $\xleftarrow{2}$

Système 3 : $Q = \dfrac{n(CO)^2\,.\,n(H_2)^2}{n(CH_4)\,.\,n(CO_2)\,.\,n^2}\,.\,\dfrac{p^2}{p^{0\,2}}$.

• $n(H_2)\nearrow$: $\dfrac{dQ}{Q} = \dfrac{2\,.\,dn(H_2)}{n(H_2)} - \dfrac{2\,.\,dn}{n} = \dfrac{2\,.\,dn}{n\,.\,x_{H_2}}\,.\,(1 - x_{H_2})$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0$; $Q > K^0$ $\xleftarrow{2}$

• $n(CO_2)\nearrow$: $Q\searrow$; $Q < K^0$ $\xrightarrow{1}$

7 **1) a)** $v = 3$. **b)** $v = 2$, car $p(Cl_2) = p(PCl_3)$.
2) a) $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) = +1$, si $p\nearrow$, $\xleftarrow{2}$
b) $\Delta_rH^0 = \Delta_fH^0(PCl_3) - \Delta_fH^0(PCl_5) = 87{,}9\ \text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$.
Si $T\nearrow$, $\xrightarrow{1}$
c) $Q = \dfrac{n(Cl_2)\,.\,n(PCl_3)}{n(PCl_5)\,.\,n}\,.\,\dfrac{p}{p^0}$.

α) Si $n(Cl_2)\nearrow$ ou si $n(PCl_3)\nearrow$,

$\dfrac{dQ}{Q} = \dfrac{dn(Cl_2)}{n(Cl_2)} - \dfrac{dn}{n} = \dfrac{dn}{n\,.\,x_{Cl_2}}\,.\,(1 - x_{Cl_2})$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0$; $Q > K^0$ $\xleftarrow{2}$

β) Si $n(PCl_5)\nearrow$, $Q\searrow$, $Q < K$ $\xrightarrow{1}$
γ) Si $n\nearrow$, $Q\searrow$, $Q < K$ $\xrightarrow{1}$
3) $\Delta_rS^0 = 170{,}1\ \text{J}\,.\,\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\Delta_rG^0(500\ \text{K}) = 2{,}8\ \text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$
$K^0 = e^{-\Delta_rG^0/R\,.\,T} = 0{,}51$.
4) a) D'après **(4.8)**, $\mathcal{A} = R\,.\,T \ln \dfrac{K^0}{Q}$

$Q = \dfrac{n(Cl_2)\,.\,n(PCl_3)}{n(PCl_5)\,.\,n}\,.\,\dfrac{p}{p^0}$.

$Q = \dfrac{0{,}1 \times 0{,}4}{0{,}15 \times 0{,}65} \times \dfrac{3{,}0}{1{,}0} = 1{,}23$ et $\mathcal{A} = -3{,}66\ \text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$

$\mathcal{A} < 0$ donc $\xleftarrow{2}$

b)

$PCl_5(g)$	$=$	$PCl_3(g)$	$+$	$Cl_2(g)$	
$0{,}1 + x$		$0{,}4 - x$		$0{,}15 - x$	$n = 0{,}65 - x$

$K^0 = \dfrac{3\,.\,(0{,}4-x)\,.\,(0{,}15-x)}{(0{,}1+x)\,.\,(0{,}65-x)} = 0{,}51$, d'où $x = 0{,}09$.

$n(Cl_2) = 0{,}06$ mol ; $n(PCl_3) = 0{,}31$ mol ;
$n(PCl_5) = 0{,}19$ mol.

Corrigé des exercices

8 **1)** $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O(g)$

Un seul paramètre intensif suffit pour définir le système.

2) L'équilibre de déshydratation de $Mg(OH)_2$ s'établit à 150 °C, sous une pression $p(H_2O) = 1{,}01$ bar.

L'équilibre $H_2O(g) = H_2O(\ell)$ s'établit pour $p(H_2O) = 5{,}06$ bar, à 150 °C.

Ces deux équilibres ne sont pas simultanés.

a) Le premier équilibre nécessite $p(H_2O) = 1{,}01$ bar,

soit : $n(H_2O) = \dfrac{p(H_2O)\,.\,V}{R\,.\,T} = 0{,}29 \text{ mol} = n_1$

• Pour $n < n_1$, $p = p(H_2O) = \dfrac{R\,.\,T}{V}\,.\,n = 3{,}52\,.\,n$ (bar).

La réaction $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ consomme : $n(H_2O) = n(MgO) = \dfrac{m}{M(MgO)} = 1{,}24$ mol

elle se termine pour $n_2 = n_1 + n(MgO) = 1{,}53$ mol.

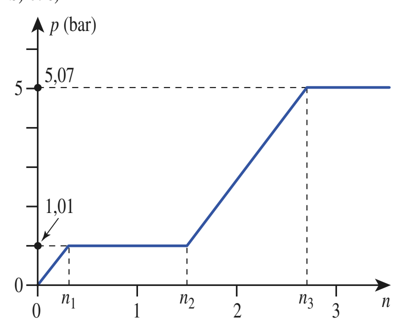
• Pour n_1 " n " n_2, $p = p(H_2O) = 1{,}01$ bar.

• $p(H_2O)$ croît jusqu'à ce que $p = p(H_2O) = 5{,}06$ bar, soit $n'(H_2O) = \dfrac{p(H_2O)\,.\,V}{R\,.\,T} = 1{,}44$ mol, c'est-à-dire $n = n_3 = n'(H_2O) + n(MgO) = 2{,}68$ mol.

Pour n_2 " n " n_3, $p = p(H_2O) = (n - n(MgO))\,.\,\dfrac{R\,.\,T}{V}$, soit $p = 3{,}52\,.\,n - 4{,}36$.

• Pour $n \geq n_3$, $p = p(H_2O)_s = 5{,}07$ bar.

b) et **c)**



9 **1) a)** L'équilibre (1) s'établit dès l'introduction de H_2 ($\mathcal{A}_1 \geq 0$), soit pour $n = 0^+$.

b)

	Fe_3O_4	+	H_2	=	3 FeO	+	H_2O
n_{initial}	4		n		0		0
$n(t)$	$4-\xi$		$n-\xi$		$3\,.\,\xi$		ξ

$K_1^0 = \dfrac{\xi}{n-\xi}$; en fin de réduction, $\xi = 4$ mol

d'où : $n = 5{,}24$ mol

c) Lorsque (2) commence, $n(H_2O) = 4{,}0$ mol

et $\dfrac{n(H_2O)}{n - n(H_2O)} = K_2^0$, alors $n = 10{,}35$ mol.

d)

	FeO	+	H_2	=	Fe	+	H_2O
$n(t)$	$12-\xi'$		$(n-\xi'-4)$		ξ'		$4+\xi'$

où n est la quantité de H_2 introduite depuis le départ.

FeO et Fe équimolaires, $\xi' = 6{,}0$ mol,

d'où $\dfrac{10}{n-10} = 0{,}63$, soit $n = 25{,}87$ mol.

2) $p = [n(H_2) + n(H_2O)]\,.\,\dfrac{R\,.\,T}{V} = 25{,}87 \times \dfrac{8{,}314 \times 1073}{40\,.\,10^{-3}}$,

soit : $p = 57{,}7$ bar

10 **1)** $p(SO_2) = 2\,.\,p(O_2)$, donc $v = 1$.

En fixant un paramètre, le système est entièrement déterminé.

2) $p(SO_3) = p^0\,.\,K_1^0 = 7{,}0\,.\,10^{-6}$ bar,

$p(O_2) = 1/2\,.\,p(SO_2) = \left(\dfrac{K_2^0\,.\,p(SO_3)}{2}\right)^{2/3} = 1{,}7\,.\,10^{-3}$ bar ;

$p(SO_2) = 3{,}4\,.\,10^{-3}$ bar.

3) a) (4) = (3) – (1) $K_4^0 = K_3^0 / K_1^0 = 1{,}43\,.\,10^5$.

b) $p(SO_3) = 1{,}0$ bar ;

$p(SO_2) = 2\,.\left(\dfrac{K_2^0\,.\,p(SO_3)}{2}\right)^{2/3} = 9{,}28$ bar.

L'ajout de SiO_2 favorise la décomposition de $CaSO_4$.

11 **1)** $K^0 = e^{-(\Delta_rG^0/R\,.\,T)}$, avec $\Delta_rG^0 = \Delta_rH^0 - T\,.\,\Delta_rS^0$.

À 700 K, $\Delta_rG_1^0 = -15{,}54 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $K_1^0 = 14{,}44$;

$\Delta_rG_2^0 = -49{,}45 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $K_2^0 = 2{,}04\,.\,10^{-4}$.

2) $p(CO_2) = K_1^0\,.\,p^0 = 14{,}44$ bar ;

$p(CO) = \sqrt{K_1^0\,.\,K_2^0}\,.\,p^0 = 5{,}43\,.\,10^{-2}$ bar.

$p_{tot} = 14{,}5$ bar.

3) $v = 1$.

Un seul paramètre intensif suffit pour définir le système.

4) a) $\Delta_rH_1^0 > 0$; $\Delta_rH_2^0 > 0$

Si $T\nearrow$, $\xrightarrow{1}$ pour les deux équilibres

Si $p\nearrow$, (1) rupture d'équilibre

(2) $\xleftarrow{2}$

12 **1) a)** La réaction est endothermique, elle est favorisée à haute température.

b) $\sum_i v_i(\text{gaz}) = +2$, la réaction est favorisée à basse pression ; la réponse **β)** est donc la bonne.

2)

$CH_4(g)$	+	$H_2O(g)$	=	$CO(g)$	+	$3\ H_2(g)$
n_0		$4\,.\,n_0$		0		0
$n_0\,.\,(1-\alpha)$		$n_0\,.\,(4-\alpha)$		$n_0\,.\,\alpha$		$3\,.\,n_0\,.\,\alpha$

$n_{tot} = n_0\,.\,(5 + 2\,.\,\alpha)$;

$K_1^0 = \dfrac{27\,.\,\alpha^4}{(1-\alpha)\,.\,(4-\alpha)\,.\,(5+2\,.\,\alpha)^2}\,.\left(\dfrac{p}{p°}\right)^2 = 357$

$\Delta_rG^0(T) = -R\,.\,T \ln K$

d'où $T \approx 1107$ K.

13 **1) a)**

	$2\ SO_2$	+ O_2	=	$2SO_3$	
état initial	n_0	n_0		0	$n(N_2) = 8\,.\,n_0$
équilibre	$n_0 - 2\,.\,\xi$	$n_0 - \xi$		$2\,.\,\xi$	$n(N_2) = 8\,.\,n_0$

b) $\tau = \dfrac{n(SO_3)}{n_0(SO_2)} = \dfrac{2\,.\,\xi}{n_0}$.

2) a) On a : $n = 10\,.\,n_0 - \xi$ et $n_0 = n(SO_2) + 2\,.\,\xi$

d'où : $n = 10\,.\,n(SO_2) + 19\,.\,\xi = \dfrac{p\,.\,V}{R\,.\,T}$

Soit : $\xi = \left(\dfrac{p\,.\,V}{R\,.\,T} - 10\,.\,n(SO_2)\right)\,.\,\dfrac{1}{19}$

En raisonnant sur un litre de mélange gazeux :

$\xi = 6{,}52\,.\,10^{-4}$ mol

$\tau = \dfrac{2\,.\,\xi}{n_0} = \dfrac{2\,.\,\xi}{n(SO_2) + 2\,.\,\xi} = 0{,}846$, soit 84,6 %.

b) $K^0 = \dfrac{4\,.\,\xi^2\,.\,(10\,.\,n_0 - \xi)}{(n_0 - 2\,.\,\xi)^2\,.\,(n_0 - \xi)}\,.\,\dfrac{p^0}{p} \approx 498$.

3) $\Delta_rH^0 = (\Delta_fH^0(SO_3) - \Delta_fH^0(SO_2))\,.\,2$

$= -196{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_rH^0 < 0$, si $T\nearrow \xleftarrow{2}$

4) a) $\Delta_r v < 0$, si $p\nearrow \xrightarrow{1}$

b) Les proportions sont celles déjà étudiées avec $n_0 = 0{,}05$ mol et $\xi = \dfrac{n_0\,.\,\tau}{2} = 2{,}25\,.\,10^{-2}$ mol.

À l'aide de l'expression de K^0, on trouve $p = 0{,}10$ bar.

c) En résolvant $K^0 = f(\xi)$ pour $p = 1{,}0$ bar, on trouve $\xi = 2{,}41\,.\,10^{-2}$ mol, soit $\tau = 96{,}4$ %. $\tau\nearrow$, si $p\nearrow$.

14 **1)** $\Delta_rH_1^0(298 \text{ K}) = 179{,}0 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_rS_1^0(298 \text{ K}) = 164 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

$\Delta_rG_1^0(298 \text{ K}) = 130{,}1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2) $\Delta_rC_p^0 = -17 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

$\Delta_rH_1^0(T) = \Delta_rH_1^0(298) + \displaystyle\int_{298}^{T} \Delta_rC_p\,dT'$

$\Delta_rH_1^0(T) = 184{,}1 - 17\,.\,10^{-3}\ T$ (kJ.mol^{-1}) ;

$\Delta_rS_1^0(T) = \Delta_rS_1^0(298) + \displaystyle\int_{298}^{T} \Delta_rC_p \dfrac{dT'}{T'}$

$\Delta_rS_1^0(T) = 260{,}9 - 17 \ln T$ (J.K^{-1}.mol^{-1}) ;

$\Delta_rG_1^0(T) = \Delta_rH_1^0(T) - T\,.\,\Delta_rS_1^0(T)$

$\Delta_rG_1^0(T) = 184{,}1 - 277{,}9\,.\,10^{-3}\,.\,T + 17\,.\,10^{-3}\,.\,T\,.\ln T$.

3) $v = 1$.

Un seul paramètre intensif suffit pour fixer le système.

4) $p(CO_2) = K_1^0\,.\,p^0 = e^{-\Delta_rG^0/R\,.\,T}\,.\,p^0 = 0{,}36$ bar.

5) $\Delta_rG^0(T) = 0$, pour $T = T_i \approx 1165$ K.

6) a) $\mathcal{A}_1 = R\,.\,T \ln \dfrac{K^0}{Q} = R\,.\,T \ln \dfrac{p(CO_2)_{éq}}{p(CO_2)}$;

$p(CO_2) = \dfrac{n\,.\,R\,.\,T}{V} = 9{,}1\,.\,10^{-2}$ bar et $\mathcal{A}_1 = 12{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le système ne peut qu'évoluer dans le sens 1, mais, dans ce cas, $CaCO_3$ est en défaut ; il n'y a pas équilibre, il se forme $n = 1{,}0\,.\,10^{-2}$ mol de CO_2 et de CaO.

b) Si l'équilibre s'établit,

$n(CO_2)_{éq} = \dfrac{p(CO_2)_{éq}\,.\,V}{R\,.\,T} = 3{,}94\,.\,10^{-2}$ mol.

Avec $n(CaCO_3) = 0{,}10$ mol, il est possible d'obtenir $3{,}94\,.\,10^{-2}$ mol de CO_2 ; l'équilibre s'établit : $\mathcal{A}_2 = 0$, d'où $n(CO_2) = n(CaO) = 3{,}94\,.\,10^{-2}$ mol et $n(CaCO_3) = 6{,}06\,.\,10^{-2}$ mol.

c) Juste après l'ajout, $n(CO_2) = 13{,}94\,.\,10^{-2}$ mol, $p(CO_2) = 1{,}27$ bar et $\mathcal{A}_3 = -11{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1}$: le système évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$

Il disparaît ainsi $3{,}94\,.\,10^{-2}$ mol de CaO et $3{,}94\,.\,10^{-2}$ mol de CO_2, il en reste 0,1 mol et l'équilibre ne peut être atteint, alors $p(CO_2) = 0{,}91$ bar et $\mathcal{A}_4 = -8{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Corrigé des exercices

d) $a(\text{CaO}) = 1$, l'ajout de CaO est sans effet sur le système, $\mathcal{A}_5 = 0$.

7) Lorsque $CaCO_3$ est entièrement dissocié :

$n(CO_2) = 0{,}10$ mol et $V_\ell = \dfrac{n(CO_2).R.T}{p(CO_2)_{\text{éq}}} = 25{,}4\ \text{dm}^3$

Si $V'' V_\ell$, $p(CO_2) = 0{,}36$ bar.

Si $V > V_\ell$, $p(CO_2) = \dfrac{n(CO_2).R.T}{V} = \dfrac{9{,}14}{V}$, avec V en dm^3.

15 **1) a)** À l'aide de la loi de Van't Hoff :

$$\Delta_r H^0 = R.T^2.\frac{\text{d}\ln K}{\text{d}T} \approx \frac{R.T^2}{\Delta T}.\frac{\Delta K}{K}$$

soit : $\Delta_r H^0 = -\,32{,}2\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

b) $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i.\Delta_f H_i^0 = -\,40{,}9\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

2)

H_2O	=	H_2	+	$1/2\ O_2$	(2)
$n.(1-\alpha)$		$n.\alpha$		$n.\alpha/2$	$n_t = n.(1+\alpha/2)$

$$K_2^0 = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha).\sqrt{(1+\alpha/2)}.\sqrt{2}}.\left(\frac{p}{p^0}\right)^{1/2} \approx \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}}.\left(\frac{p}{p^0}\right)^{1/2}$$

$K_2^0 = 2{,}32.10^{-6}$

$$CO_2 = CO + 1/2\ O_2 \qquad (3)$$

Par analogie, $K_3^0 \approx \dfrac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}}.\left(\dfrac{p}{p°}\right)^{1/2} \approx 7{,}44.10^{-6}$

$$(1) = (2) - (3)$$

d'où : $K_1^0 = K_2^0 / K_3^0 \approx 0{,}312$

3) a) $x(H_2) = x(CO_2)$

$1 = x(H_2) + x(CO) + x(H_2O) + x(CO_2)$

$1 = 2.x(CO_2) + x(CO).(1+r)$

d'où : $x(CO) = \dfrac{1 - 2.x(CO_2)}{1+r}$

soit : $K_1^0 = \dfrac{x(H_2).x(CO_2)}{x(H_2O).x(CO)} = \dfrac{x(CO_2)^2.(1+r)^2}{r.(1-2.x(CO_2))^2}$

b) On veut $x(CO_2)_{max}$, soit $\text{d}x(CO_2) = 0$,

or : $0 = \dfrac{2.\text{d}x(CO_2)}{x(CO_2)} + \dfrac{2.\text{d}r}{1+r} - \dfrac{\text{d}r}{r} + \dfrac{4.\text{d}x(CO_2)}{(1-2.x(CO_2))}$

d'où : $r = 1$

4)

CH_4	+	H_2O	=	CO	+	$3\ H_2$
$(1-\xi_1)$		$(4-\xi_1-\xi_2)$		$(\xi_1-\xi_2)$		$(3.\xi_1+\xi_2)$
CO	+	H_2O	=	CO_2	+	H_2
$(\xi_1-\xi_2)$		$(4-\xi_1-\xi_2)$		ξ_2		$(3.\xi_1+\xi_2)$

$n_{tot} = 5 + 2.\xi_1$

$\xi_2 = 0{,}50$ mol, avec $K_2^0 = \dfrac{\xi_2.(3.\xi_1+\xi_2)}{(\xi_1.\xi_2).(4-\xi_1-\xi_2)} = 2{,}20$;

on trouve : $\xi_1 \approx 0{,}72$

Avec $K_1^0 = \dfrac{(\xi_1-\xi_2).(3.\xi_1+\xi_2)^3}{(1-\xi_1).(4-\xi_1-\xi_2).(5+2.\xi_1)^2}.\left(\dfrac{p}{p^0}\right)^2$,

$n(CH_4) = 0{,}28$ mol ; $n(H_2O) = 2{,}78$ mol ;
$n(CO) = 0{,}22$ mol ; $n(H_2) = 2{,}66$ mol.
$p = 3{,}18$ bar.

Chapitre 5

1 **1)** $x_2 = 0{,}60$; $w_2 = 0{,}79$

2) a) $m = 218$ g

b) $m_2 = 98$ g

c) $x_1 = 0{,}48$; $x_2 = 0{,}52$.

3) $w_b = 0{,}46$; $w_t = 0{,}54$

4) $x_{hex} = 0{,}54$; $x_{hept} = 0{,}46$

2 **1)** $w_{ac.\,nit.} = 0{,}42$; $x_{ac.nit.} = 0{,}17$

2) $w_{amm.} = 0{,}33$; $x_{amm.} = 0{,}34$

3 **1) a)** $p = p_1 + p_2$; $x_i = p_i / p$

Mélange	1	2	3	4	5
***p* (mmHg)**	33,2	35,4	35,9	31,2	27,5
x_1 (v)	0,70	0,64	0,60	0,43	0,29
x_2 (v)	0,30	0,36	0,40	0,57	0,71

b) Pour le mélange 3 : $w_1(\text{v}) = 0{,}31$

2) a) $x_2(\text{v}) = 1 - x_1(\text{v})$; $x_1(\ell) = 1 - x_2(\ell)$; $p = p_2 / x_2(\text{v})$ et $p_1 = x_1(\text{v}).p_2 / x_2(\text{v})$

Mélange	1	2	3	4	5
x_2 (v)	0,23	0,35	0,45	0,54	0,66
x_1 (ℓ)	0,95	0,90	0,80	0,30	0,05
***p* (hPa)**	157	177	200	209	180
p_1 (hPa)	121	115	110	96	61

b) Pour le mélange 4 : $w_1(\ell) = 0{,}082$; $w_1(\text{v}) = 0{,}15$.

4 **1)** $\omega_e = \dfrac{n_e.M_e}{n_e.M_e + n_a.M_a} = \dfrac{18.\rho}{18.\rho + 17}$,

avec $\rho = \dfrac{n_e}{n_a}$.

$$\rho = \frac{17.\omega_e}{18.(1-\omega_e)} \quad \text{et} \quad x_e = \frac{\rho}{1+\rho}$$

θ (°C)	ω_e (ℓ)	ω_a (ℓ)	ρ_e	x_e (ℓ)	x_a (ℓ)
20	0,65	0,35	1,75	0,637	0,363
60	0,84	0,16	4,96	0,832	0,168

$$n_a = \frac{n_e}{\rho} = \frac{1\,000}{18.\rho} \ ; \ V_a = \frac{1\,000}{18.\rho}.\frac{R.T}{p}.$$

θ (°C)	n_a (mol)	V_a (L)
20	31,74	773
60	11,2	310

2) a) $\omega_e = 0{,}25$; $\theta_{éb} = -\,25$ °C ; $\omega_e(\text{v}) \approx 0{,}01$.

b) À 40 °C ; $\omega_e(\text{v}) = 0{,}07$; $\omega_e(\ell) = 0{,}75$.

$$m_\ell = \frac{\omega_e - \omega_e(\text{v})}{\omega_e(\ell) - \omega_e(\text{v})}.m = 53\ \text{g} \ ; \ m_\text{v} = 147\ \text{g}$$

c) $\theta = 73$ °C ; $\omega_e(\text{v}) = 0{,}25$.

5 **1)** Courbe supérieure : rosée ; courbe inférieure : ébullition.

De part et d'autre du fuseau : $\varphi = 1$ et $v = 2$;
à l'intérieur du fuseau : $\varphi = 2$ et $v = 1$.

2) $\theta_e \approx 78{,}9$ K ; $x_{O_2}(\text{v}) = 0{,}06$; $x_{N_2}(\text{v}) = 0{,}94$.

3) $x(O_2) = 0{,}20$; $x_{O_2}(\text{v}) = 0{,}12$; $x_{O_2}(\ell) = 0{,}334$;

$$n_\ell = \frac{x(O_2) - x_{O_2}(\text{v})}{x_{O_2}(\ell) - x_{O_2}(\text{v})}.n = 3{,}74\ \text{mol} \quad \text{et} \quad n_\text{v} = 6{,}26\ \text{mol}.$$

6 **1)** $\theta_{éb_1} = 108$ °C ; $\theta_{éb_2} = 83$ °C.

① : courbe de rosée ; ② : courbe d'ébullition.

2) a) $x_2 = 0{,}30$; $\theta_{éb} = 97$ °C ; $x_2(\text{v}) = 0{,}55$.

b) $\theta = 103$ °C ; $x_2(\ell) = 0{,}13$.

c) À 100 °C, $x_2(\ell) = 0{,}22$, $x_2(\text{v}) = 0{,}45$ et $x_2 = 0{,}30$;

$n_\ell = \dfrac{x_2(\text{v}) - x_2}{x_2(\text{v}) - x_2(\ell)}.n$, soit $n_\ell = 3{,}26$ mol ; $n_\text{v} = 1{,}74$ mol.

- Dans la phase liquide :
  $n_2(\ell) = 0{,}72$ mol, $n_1(\ell) = 2{,}54$ mol ;
- dans la phase vapeur :
  $n_2(\text{v}) = 0{,}78$ mol, $n_1(\text{v}) = 0{,}96$ mol.

3) $x_2(\ell) = \dfrac{M_1.\omega_2(\ell)}{(M_1 - M_2).\omega_2(\ell) + M_2} = 0{,}45$,

d'où : $\theta_{éb} \approx 93$ °C et $x_2(\text{v}) = 0{,}71$

4) a) $\omega_1(\ell) = \omega_2(\ell) = 0{,}5$, d'où $x_2(\ell) = 0{,}55$ et $\theta_{éb} = 90{,}5$ °C.

b) Cinq plateaux minimum.

7 **1)** $p^*(\text{acét.}) > p^*(\text{chl.})$; l'acétone est plus volatile que le chloroforme, d'où $\theta_{éb}(\text{acét.}) = 52{,}6$ °C et $\theta_{éb}(\text{chl.}) = 61{,}2$ °C.

2) Pour $x(\text{chl.}) = 0{,}15$, $p_{éb} = 310$ mmHg.

3) $x_{chl.}(\text{v}) = \dfrac{p(\text{chl.})}{p}$, d'où le tableau suivant :

$x_{chl.}$(ℓ)	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
***p*(chl.) (mmHg)**	0	35	82	142	219	293
***p* (mmHg)**	347	305	267	244	256	293
$x_{chl.}$(v)	0	0,115	0,307	0,582	0,855	1,0

Existence d'un azéotrope A pour $x_A \approx 0{,}60$.

4) Le diagramme isotherme présente un minimum, le diagramme isobare présentera un maximum.
Par distillation, on pourra récupérer un distillat contenant du chloroforme pur si la composition initiale du mélange $x(\text{chl.})$ est supérieure à x_A et de l'acétone si $x(\text{chl.})$ est inférieure à x_A.

8 **1)** Sur le graphe isobare, $\theta_{éb_2} > \theta_{éb_1}$; le sulfure de carbone est le constituant le plus volatil, donc $p_1^* > p_2^*$.

2) $x_{Az} = 0{,}40$; $\theta(Az) = 40$ °C ; *cf.* cours § 2.3.3.

3) $x_2(\text{v}) = 0$: un seul palier pour $\theta = 46$ °C ;
$x_2(\text{v}) = 0{,}20$: deux ruptures de pente $\theta = 42{,}2$ °C et $\theta = 41{,}3$ °C ;
$x_2(\text{v}) = x_2(Az)$: un seul palier pour $\theta = 40$ °C ;
$x_2(\text{v}) = 0{,}70$: deux ruptures de pente $\theta = 47{,}5$ °C et $\theta = 44$ °C ;
$x_2(\text{v}) = 1{,}0$: un seul palier pour $\theta = 54$ °C.
Pour l'allure des graphes, *cf.* cours *document* 21.

4) a) $x_2(\ell) = 0{,}10$: distillat : mélange azéotrope,
résidu : sulfure de carbone.

Corrigé des exercices

b) $x_2(\ell) = 0{,}70$: distillat : mélange azéotrope,
résidu : méthanoate d'éthyle.

9 **1)** A : point azéotrope.

① : courbe de rosée ; ② : courbe d'ébullition.

$w_{HNO_3}(A) = 0{,}66$ et $\theta(A) \approx 122$ °C

$$x_{HNO_3}(A) = \frac{M_{H_2O} \cdot w_{HNO_3}}{(M_{H_2O} - M_{HNO_3}) \cdot w_{HNO_3} + M_{HNO_3}} \approx 0{,}36.$$

2) $x_{HNO_3} = 0{,}075$,

d'où : $$w_{HNO_3} = \frac{M_{HNO_3} \cdot x_{HNO_3}}{(M_{HNO_3} - M_{H_2O}) \cdot x_{HNO_3} + M_{H_2O}}$$

soit $w_{HNO_3} \approx 0{,}22$ et $\theta_{éb} = 105$ °C.

3) À 110 °C : $w_{HNO_3}(v) = 0{,}07$; $w_{HNO_3}(\ell) = 0{,}35$;

$$m_\ell = \frac{w_{HNO_3} - w_{HNO_3}(v)}{w_{HNO_3}(\ell) - w_{HNO_3}(v)} \cdot m$$

$$m = 0{,}3 \,.\, M_{HNO_3} + 3{,}7 \,.\, M_{H_2O} = 85{,}5 \text{ g}$$

d'où : $m_\ell = 45{,}8$ g et $m_v = 39{,}7$ g

Dans la phase vapeur : $m_{HNO_3}(v) = 2{,}8$ g ; $m_{H_2O}(v) = 36{,}9$ g.

Dans la phase liquide : $m_{HNO_3}(\ell) = 16{,}0$ g ; $m_{H_2O}(\ell) = 29{,}8$ g.

10 **1)** H : point hétéroazéotrope ; *cf.* cours § 3.

$x_{eau}(H) = 0{,}43$; $\theta(H) = 84$ °C

$$w_{eau} = \frac{M_{eau} \cdot x_{eau}}{(M_{eau} - M_{tol}) \cdot x_{eau} + M_{tol}} = 0{,}13$$

2) Pour l'allure des graphes, voir cours *document* 29.

■ Pour $x_{eau} = 0{,}20$, rupture de pente pour $\theta = 97{,}5$ °C et palier pour $\theta = 84$ °C.

Pour $\theta > 97{,}5$ °C : mélange d'eau et de toluène vapeur ($\varphi = 1$).

Pour 84 °C < θ ″ 97,5 °C : équilibre vapeur (eau + toluène) et toluène liquide ($\varphi = 2$).

Pour $\theta = 84$ °C : équilibre vapeur (eau + toluène) et toluène liquide et eau (ℓ) : $v \rightleftharpoons$ eau(ℓ) + toluène(ℓ) ($\varphi = 3$).

Pour $\theta < 84$ °C : eau(ℓ) et toluène(ℓ) ($\varphi = 2$).

■ Pour $x_{eau} = x(H)$: un seul palier pour $\theta = 84$ °C.

Pour $\theta > 84$ °C : eau(v) et toluène(v) ($\varphi = 1$).

Pour $\theta = 84$ °C : $v \rightleftharpoons$ eau(ℓ) + toluène(ℓ) ($\varphi = 3$).

Pour $\theta < 84$ °C : eau(ℓ) et toluène(ℓ) ($\varphi = 2$).

■ Pour $x_{eau} = 0{,}60$: rupture de pente pour $\theta = 91$ °C.

Pour $\theta > 91$ °C : eau(v) et toluène(v) ($\varphi = 1$).

Pour 84 °C < θ ″ 91 °C : $v \rightleftharpoons$ eau(ℓ) ($\varphi = 2$).

Pour $\theta = 84$ °C : $v \rightleftharpoons$ eau(ℓ) + toluène(ℓ) ($\varphi = 3$).

Pour $\theta < 84$ °C : eau(ℓ) et toluène(ℓ) ($\varphi = 2$).

3) À 90 °C, $x_{eau}(v) = 0{,}58$; $x_{eau}(\ell) = 1{,}0$.

$$n_\ell = \frac{x_{H_2O} - x_{H_2O}(v)}{x_{H_2O}(\ell) - x_{H_2O}(v)} \cdot n,$$

soit : $n_\ell = 2{,}86$ mol et $n_v = 7{,}14$ mol

Dans la phase liquide, il y a 2,86 mol d'eau ; dans la phase vapeur, il y a 3,0 mol de toluène et 4,14 mol d'eau.

11 **2)** Les deux liquides étant non miscibles, chacun bout sous sa propre pression de vapeur saturante à la température considérée, d'où :

$$p(\theta) = p^*(\text{eau}, \theta) + p^*(C_6H_5Br, \theta)$$

3) Lorsque $p = 760$ mmHg, $\theta_e = 95$ °C ;

$p^*(\text{eau}) = 635$ mmHg et $p^*(C_6H_5Br) = 125$ mmHg

$x_e(v) = x_{eau}(H)(v) = \dfrac{p^*_{eau}}{p} = 0{,}835$;

$x_b(v) = x_{C_6H_5Br}(H)(v) = 0{,}165$

4) $\dfrac{p^*_e(H)}{p^*_b(H)} = \dfrac{n_e(\ell)(H)}{n_b(\ell)(H)} = \dfrac{m_e(\ell)/M_e}{m_b(\ell)/M_b}$,

soit : $$m_e(\ell) = \frac{p^*_e \cdot M_e}{p^*_b \cdot M_b} \cdot m_b(\ell)$$

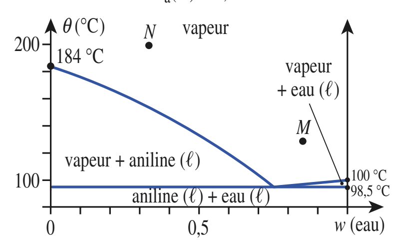
$m_\ell = m_e(\ell) + m_b(\ell)$

d'où : $m_b(\ell) = 63{,}2$ g et $m_e(\ell) = 36{,}8$ g.

12 **1)** $x_e = x_{eau}(H) = \dfrac{p^*_{eau}}{p} = 0{,}943$ pour l'hétéroazéotrope

$$w_e = w_{eau}(H) = \frac{M_e \cdot x_e}{(M_e - M_a) \cdot x_e + M_a} = 0{,}762$$

$w_a(H) = 0{,}238$



2) a) $x_a = 0{,}05$, d'où $w_a = \dfrac{M_a \cdot x_a}{(M_a - M_e) \cdot x_a + M_e} = 0{,}21$,

soit le point M sur le graphe.

La condensation de ce mélange donne d'abord de l'eau liquide.

b) $x_a = 0{,}30$, d'où $w_a = 0{,}69$, soit le point N sur le graphe ; il apparaît en premier de l'aniline liquide.

3) $\dfrac{p^*_a}{p^*_e} = \dfrac{n_a(\ell)}{n_e(\ell)} = \dfrac{m_a(\ell) \cdot M_e}{M_a \cdot m_e(\ell)}$, soit $m_e(\ell) = \dfrac{p^*_e \cdot M_e}{p^*_a \cdot M_a} \cdot m_a(\ell)$

d'où : $m_e(\ell) = 3{,}23$ kg

13 **1)** Pour $x(CH_3OH) = 1{,}0$:

$$p = p^*(CH_3OH) = 0{,}126 \text{ bar}$$

Pour $x(CH_3OH) = 0$, $p = p^*(CCl_4) = 0{,}119$ bar.

2) À chaque valeur de p correspondent deux valeurs de $x(CH_3OH)$; le lieu des $x_{CH_3OH}(v)$ définit la courbe de rosée, celui des $x_{CH_3OH}(\ell)$ la courbe d'ébullition. Le système présente un point azéotrope à maximum isotherme pour $x_{CH_3OH}(A) = 0{,}48$ et $p(A) = 0{,}211$ bar.

3) a) $p(\text{éb})_{com} = 0{,}210$ bar ; $p(\text{éb})_{fin} = 0{,}185$ bar.

$x_{CH_3OH}(\ell) = 0{,}04$ pour la dernière goutte de liquide qui disparaît.

b) Sous $p = 0{,}200$ bar, $x_{CH_3OH}(\ell) = 0{,}07$;

$x_{CCl_4}(\ell) = 0{,}93$; $x_{CH_3OH}(v) = 0{,}41$; $x_{CCl_4}(v) = 0{,}59$.

$n_\ell = \dfrac{x_v - x}{x_v - x_\ell} \cdot n = 0{,}88$ mol et $n_v = 4{,}12$ mol

4) $x(CH_3OH) = \dfrac{n(CH_3OH)}{n(CH_3OH) + n(CCl_4)} \approx 0{,}69$,

avec $n = 4{,}55$ mol.

Sous $p = 0{,}190$ bar :

$x_{CH_3OH}(v) = 0{,}59$ et $x_{CH_3OH}(\ell) = 0{,}85$

$n_\ell = \dfrac{x - x_v}{x_\ell - x_v} \cdot n = 1{,}75$ mol et $n_v = 2{,}80$ mol

Dans la phase liquide :

$n_{CH_3OH}(\ell) \approx 1{,}49$ mol, d'où $m_{CH_3OH}(\ell) \approx 48$ g ;

$n_{CCl_4}(\ell) \approx 0{,}26$ mol, d'où $m_{CCl_4}(\ell) \approx 40$ g ;

soit : $m_\ell \approx 88$ g

Dans la phase vapeur :

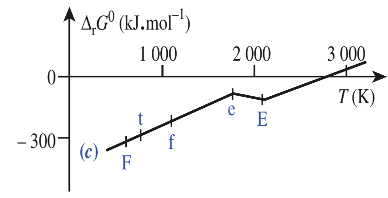
$n_{CH_3OH}(v) \approx 1{,}64$ mol, d'où $m_{CH_3OH}(v) \approx 53$ g ;

$n_{CCl_4}(v) \approx 1{,}16$ mol, d'où $m_{CCl_4}(v) \approx 179$ g ;

soit : $m_v \approx 232$ g.

Chapitre 6

1 **1)** *cf.* application 1 : $2\,Pb + O_2 = 2\,PbO$



• Pour $T \in [300 ; 600$ K$]$: couple $\alpha - PbO(cr)/Pb(cr)$

$$\Delta_r G^0_A = 2 \,.\, \Delta_f H^0_{PbO} - T \,.\, [2 \,.\, S^0_{PbO} - 2 \,.\, S^0_{Pb} - S^0_{O_2}]$$
$$= -438{,}0 + 0{,}2016 \,.\, T$$

• Pour $T \in [600 ; 762$ K$]$: couple $\alpha - PbO(cr)/Pb(\ell)$

$$\Delta_r G^0_B = \Delta_r G^0_A - 2 \,.\, \Delta_{fus} H^0_{Pb} + T \,.\, \frac{2 \,.\, \Delta_{fus} H^0_{Pb}}{T_F}$$
$$= -447{,}5 + 0{,}2175 \,.\, T$$

• Pour $T \in [762 ; 1\,159$ K$]$: couple $\beta - PbO(cr)/Pb(\ell)$

$$\Delta_r G^0_C = \Delta_r G^0_B + 2 \,.\, \Delta_t H^0_{PbO} - T \,.\, \frac{2 \,.\, \Delta_t H^0_{PbO}}{T_t}$$
$$= -444{,}2 + 0{,}2131 \,.\, T$$

• Pour $T \in [1\,159 ; 1\,745$ K$]$: couple $PbO(\ell)/Pb(\ell)$

$$\Delta_r G^0_D = \Delta_r G^0_C + 2 \,.\, \Delta_{fus} H^0_{PbO} - T \,.\, \frac{2 \,.\, \Delta_{fus} H^0_{PbO}}{T_f}$$
$$= -420{,}8 + 0{,}1929 \,.\, T$$

• Pour $T \in [1\,745 ; 2\,023$ K$]$: couple $PbO(g)/Pb(\ell)$

$$\Delta_r G^0_E = \Delta_r G^0_D + 2 \,.\, \Delta_{vap} H^0_{PbO} - T \,.\, \frac{2 \,.\, \Delta_{vap} H^0_{PbO}}{T_e}$$
$$= 5{,}2 - 0{,}0512 \,.\, T$$

• Pour $T > 2\,023$ K : couple $PbO(g)/Pb(g)$

$$\Delta_r G^0_F = \Delta_r G^0_E - 2 \,.\, \Delta_{vap} H^0_{Pb} + T \,.\, \frac{2 \,.\, \Delta_{vap} H^0_{Pb}}{T_E}$$
$$= -350{,}8 + 0{,}1248 \,.\, T$$

2) $\Delta_r G_i(T) = \Delta_r G^0_i(T) + R \,.\, T \ln Q$
$$= \Delta_r G^0_i(T) - R \,.\, T \ln (p_{O_2}/p^0)$$

Décomposition de PbO à l'air ($p_{O_2} = 0{,}21$ bar) si $\Delta_r G_i > 0$.

D'après le graphe : uniquement si $\Delta_r G^0_i = \Delta_r G^0_F$.

A.N : $-350{,}8 + 0{,}1248 \,.\, T - 8{,}314 \,.\, 10^{-3} \ln 0{,}21 \,.\, T > 0$, si $T > 2\,550$ K.

2 **1)** Équations de formation du type :

$$2\,\frac{x}{y}\,M + O_2 = \frac{2}{y}\,M_xO_y$$

Corrigé des exercices

• $\Sigma\nu_i\,(g) = -1$ pour tous, sauf pour CO/C ($\Sigma\nu_i\,(g) = 1$) représenté par la courbe 4.

2) CaO/Ca (meilleur réducteur) : courbe 8 ;
CuO (meilleur oxydant)/Cu : courbe 1.

3) a) 2 : NiO/Ni ; 3 : ZnO/Zn ; 5 : V_2O_5/V ;
6 : Al_2O_3/Al ; 7 : MgO/Mg .

b) $2\,ZnO + \frac{4}{5}\,V = \frac{2}{5}\,V_2O_5 + 2\,Zn \qquad \forall\ \theta\ °C$

$2\,ZnO + 2\,Ni = 2\,NiO + 2\,Zn$ pour $\theta \geq 1\,900$ °C.

3 **1) a)** $\Delta_r G_i^0 = -R.T \ln K_i^0$; $\Delta_r S_i^0 = \dfrac{\Delta_r H_i^0 - \Delta_r G_i^0}{T}$.

A.N. : $\Delta_r G_1^0 = -400{,}2$ kJ.mol^{-1} ;
$\Delta_r S_1^0 = 179{,}2$ J.K^{-1}.mol^{-1} ; $\Delta_r G_2^0 = -987{,}9$ kJ.mol^{-1} ;
$\Delta_r S_2^0 = -237{,}1$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

b) $\Delta_r G_1^0(T) = -221{,}0 - 0{,}1792.T$;
$\Delta_r G_2^0(T) = -1222 + 0{,}2371.T$.

2) À $T = 1\,393$ K

$$2\,Mg(\ell) = 2\,Mg(g) \quad (4)$$

avec (4) = (2) – (3).

D'où : $\Delta_r H_4^0 = 260$ kJ.mol^{-1} ;

$$\Delta_r S_4^0 = \frac{\Delta_r H_4^0}{T_{vap}} = 186{,}6\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Comme $\Delta_r S_4^0 = \Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_3^0$, il vient :

$$\Delta_r G_3^0 = -1\,225 + 0{,}4237.T\ (\text{kJ.mol}^{-1})$$

3) Réduction de MgO par C si :

$$\Delta_r G^0(CO/C) < \Delta_r G^0(MgO/Mg),$$

soit pour $T > 1\,665$ K. Il se forme du Mg gazeux.

4 **1)** Pour un couple rédox Ox_i/Red_i :

$$\Delta_r G_i = \Delta_r G_i^0 + R.T \ln \frac{p^0}{p_{O_2}}$$

D'où : $p_{O_2,éq,i} = p^0.\exp \dfrac{\Delta_r G_i^0}{R.(\theta + 273)}$

2) Pour $\theta = 1\,500$ °C, $\Delta_r G_1^0 \approx 0$ et $\Delta_r G_5^0 \approx -460$ kJ.mol^{-1}.

D'où :
$p_{cor_{Cu}} = p_{O_2éq,1} = 1$ bar, $p_{cor_V} = p_{O_2éq,5} = 3.10^{-14}$ bar

3) Rajouter la courbe $y = R.T \ln(p_{O_2éq}/p^0) = -0{,}1984.T$ au graphe de l'énoncé 4. Oxydation d'un métal M quand y au-dessus de la courbe $\Delta_r G_i^0(M_xO_y/M)$.
D'où : oxydation de Ni pour T ″ 1 150 K, de Zn pour T ″ 1 450 K et de Mg pour T ″ 2 250 K, en ne tenant pas compte des changements d'état. Des résultats plus précis peuvent être obtenus à partir du *document* 11.

5 **1)** D'après **(6.11)**, oxydation si :

$$p_{O_2} \geq p_{O_2éq} = p^0.\exp \frac{\Delta_r G_i^0(T)}{R.T}.$$

• À $T = 500$ K, Zn(s) oxydé selon équation (A).

D'où :

$$p_{cor_{500}} = p^0.\exp \frac{\Delta_r G_A^0}{R.T}$$

$$= p^0.\exp \frac{-696{,}3 + 0{,}201.T}{R.T} = 5{,}3.10^{-63}\ \text{bar}$$

• À $T = 1\,000$ K, Zn(ℓ) selon équation (C).

D'où :

$$p_{cor_{1000}} = p^0.\exp \frac{\Delta_r G_C^0}{R.T}$$

$$= p^0.\exp \frac{-710{,}0 + 0{,}220.T}{R.T} = 2{,}5.10^{-26}\ \text{bar}$$

• À $T = 1\,500$ K, Zn(g) oxydé selon équation (E).

D'où :

$$p_{cor_{1500}} = p^0.\exp \frac{\Delta_r G_E^0}{R.T}$$

$$= p^0.\exp \frac{-939{,}6 + 0{,}415.T}{R.T} = 9{,}0.10^{-12}\ \text{bar}$$

2) • Par définition :

$$\Delta_r G_E^0(T_L) = R.T_L.\ln(p_{O_2}/p^0)$$

Pour $p_{O_2} = 1$ bar, il faut $-939{,}6 + 0{,}415.T_L = 0$,

soit : $T_L = 2\,265$ K

• À $T = 2\,235$ K, $p_{cor} = p^0.\exp \dfrac{\Delta_r G_E^0}{R.T} = 0{,}52$ bar, valeur supérieure à $p_{O_2,air} = 0{,}21$ bar.

• D'après **(6.9)**, $\mathcal{A}_1(2\,235\ \text{K}) < 0$; évolution sens **2**.

D'où réduction de l'oxyde et libération de O_2.

6 **1) a)** Oxydation du magnésium :

$$2\,Mg + O_2 = 2\,MgO$$

• Pour $T \in [300\ ;\ 923\ \text{K}]$: couple MgO(s)/Mg(s)

$$\Delta_r G_A^0 = 2.\Delta_f H_{MgO}^0 - T.[2.S_{MgO}^0 - 2.S_{Mg}^0 - S_{O_2}^0]$$
$$= -1\,203 + 0{,}2164.T$$

• Pour $T \in [923\ ;\ 1\,393\ \text{K}]$: couple MgO(s)/Mg(ℓ)

$$\Delta_r G_B^0 = \Delta_r G_A^0 - 2.\Delta_{fus} H_{Mg}^0 + T.\frac{2.\Delta_{fus} H_{Mg}^0}{T_F}$$
$$= -1\,221 + 0{,}2363.T$$

• Pour $T \in [1\,393\ ;\ 3\,075\ \text{K}]$: couple MgO(s)/Mg(g)

$$\Delta_r G_C^0 = \Delta_r G_B^0 - 2.\Delta_{vap} H_{Mg}^0 + T.\frac{2.\Delta_{vap} H_{Mg}^0}{T_E}$$
$$= -1\,485 + 0{,}4256.T$$

• Pour $T > 3\,075$ K : couple MgO(ℓ)/Mg(g)

$$\Delta_r G_D^0 = \Delta_r G_C^0 + 2.\Delta_{fus} H_{MgO}^0 - T.\frac{2.\Delta_{fus} H_{MgO}^0}{T_f}$$
$$= -1\,470 + 0{,}4206.T$$

b) Oxydation du bore :

$$\frac{4}{3}\,B + O_2 = \frac{2}{3}\,B_2O_3$$

• Pour $T \in [300\ ;\ 723\ \text{K}]$: couple B_2O_3(s) / B(s)

$$\Delta_r G_{A'}^0 = \frac{2}{3}.\Delta_f H_{B_2O_3}^0 - T.[\frac{4}{3}.S_{B_2O_3}^0 - \frac{2}{3}.S_B^0 - S_{O_2}^0]$$
$$= -848{,}7 + 0{,}1769.T$$

• Pour $T \in [723\ ;\ 2313\ \text{K}]$: couple $B_2O_3(\ell)$ / B(s)

$$\Delta_r G_{B'}^0 = \Delta_r G_{A'}^0 + \frac{2}{3}.\Delta_{fus} H_{B_2O_3}^0 - T.\frac{2}{3}.\frac{\Delta_{fus} H_{B_2O_3}^0}{T_{f'}}$$
$$= -833{,}9 + 0{,}1565.T$$

• Pour $T \in [2\,313\ ;\ 2\,520\ \text{K}]$: couple $B_2O_3(\ell)$ / B(ℓ)

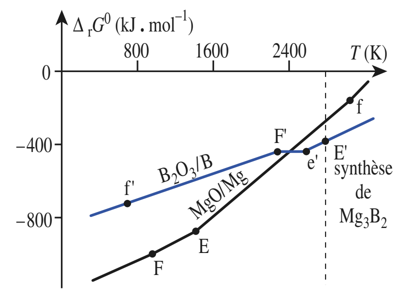
$$\Delta_r G_{C'}^0 = \Delta_r G_{B'}^0 - \frac{4}{3}.\Delta_{fus} H_B^0 + T.\frac{\frac{4}{3}.\Delta_{fus} H_B^0}{T_{F'}}$$
$$= -855{,}1 + 0{,}1657.T$$

• Pour $T \in [2\,520\ ;\ 2\,800\ \text{K}]$: couple B_2O_3(g) / B(ℓ)

$$\Delta_r G_{D'}^0 = \Delta_r G_{C'}^0 + \frac{2}{3}.\Delta_{vap} H_{B_2O_3}^0 - T.\frac{\frac{2}{3}.\Delta_{vap} H_{B_2O_3}^0}{T_{e'}}$$
$$= -701{,}7 + 0{,}1048.T$$

• Pour $T > 2\,800$ K : couple B_2O_3(g) / B(g)

$$\Delta_r G_{E'}^0 = \Delta_r G_{D'}^0 - \frac{4}{3}.\Delta_{vap} H_B^0 + T.\frac{\frac{4}{3}.\Delta_{vap} H_B^0}{T_{E'}}$$
$$= -1\,120 + 0{,}2542.T$$



2) Réaction de synthèse :

$$3\,Mg(g) + 2\,B(g) = Mg_3B_2 \qquad (1)$$

Il faut $T > T_{E'}$ pour avoir les deux corps simples gazeux. Le bore est alors meilleur réducteur que le magnésium, d'où l'équation de la réduction préalable :

$$2\,MgO(s\ \text{ou}\ \ell) + \frac{4}{3}\,B(g) \longrightarrow \frac{2}{3}\,B_2O_3(g) + 2\,Mg(g) \qquad (2)$$

B en excès dans (2) pour que (1) se fasse.

7 **1)** Équation :

$$Ti + 3\,TiO_2 = 2\,Ti_2O_3 \qquad (A)$$

Réaction indépendante de la pression, de variance :

$$v_A = 3 \geq 0$$

Si T est fixée, φ″ 2 : (A) n'est pas un équilibre.

$$\Delta_r G_A = \Delta_r G_A^0 = \Delta_r H_A^0(T^0) - T.\Delta_r S_A^0(T^0)$$
$$= -373{,}5 + 0{,}0239.T$$

À $T^0 = 1\,300$ K, $\Delta_r G_A = -342{,}4$ kJ.mol^{-1} : réaction spontanée sens ①.

2) a) $3\,Ti + 5\,TiO_2 = 2\,Ti_4O_5 \qquad (B)$

$$\Delta_r G_B = \Delta_r G_B^0 = \Delta_r H_B^0(T^0) - T.\Delta_r S_B^0(T^0)$$
$$= 303{,}5 - 0{,}0647.T$$

À $T^0 = 1\,300$ K, $\Delta_r G_B = 219{,}4$ kJ.mol^{-1} : Ti_4O_5 ne se forme pas.

• $Ti + 5\,TiO_2 = 2\,Ti_3O_5 \qquad (C)$

$$\Delta_r G_C = \Delta_r G_C^0 = \Delta_r H_C^0(T^0) - T.\Delta_r S_C^0(T^0)$$
$$= -470{,}5 + 0{,}0235.T$$

À $T^0 = 1\,300$ K, $\Delta_r G_C = -440{,}0$ kJ.mol^{-1}. Formation de Ti_3O_5.

b) $6\,Ti_2O_3 + O_2 = 4\,Ti_3O_5 \qquad (2)$

$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0(T^0) - T.\Delta_r S_2^0(T^0) = -710{,}0 + 0{,}1606.T$

D'où $p_{O_{2éq},2} = \exp\left(\dfrac{\Delta_r G_2^0}{R.T}\right) = 7{,}2.10^{-21}$ bar à $T^0 = 1\,300$ K.

Corrigé des exercices

Pression réelle en dioxygène donnée par la loi de Dalton dans l'hypothèse des gaz parfaits :

$p_{O_2,fin} = x_{O_2} . p_{fin} = x_{O_2} . p_{in} . \frac{T_{fin}}{T_{in}}$

$= 0,21 \times 1,5 . 10^{-4} \times \frac{1300}{300} = 1,4 . 10^{-4}$ bar.

D'où $\mathcal{A}_2(1\,300 \text{ K}) = R.T \ln \frac{p_{O_2 fin}}{p_{O_2 éq}} > 0$. Sens ① pour la réaction (2) et Ti_3O_5 résulte de l'oxydation partielle de Ti_2O_3.

8 **1)** • Réactions d'oxydation du fer :

$2\,Fe + O_2 = 2\,FeO$ (1) $\Delta_rG_1^0(T)$

$3/2\,Fe + O_2 = 1/2\,Fe_3O_4$ (2) $\Delta_rG_2^0(T)$

$4/3\,Fe + O_2 = 2/3\,Fe_2O_3$ (3) $\Delta_rG_3^0(T)$

• Réactions d'oxydation des oxydes de fer :

$6\,FeO + O_2 = 2\,Fe_3O_4$ (4) $\Delta_rG_4^0(T)$

$\Delta_rG_4^0(T) = 4 . \Delta_rG_2^0(T) - 3 . \Delta_rG_1^0(T)$

$= -624\,300 + 250,3 . T$

$4\,FeO + O_2 = 2\,Fe_2O_3$ (5) $\Delta_rG_5^0(T)$

$\Delta_rG_5^0(T) = -584\,400 + 260,7 . T$

$4\,Fe_3O_4 + O_2 = 6\,Fe_2O_3$ (6) $\Delta_rG_6^0(T)$

$\Delta_rG_6^0(T) = -504\,600 + 281,5 . T$

2) *cf.* § 3.3.4.2. et *document* 25.

Coordonnée du point triple $T = 843,5$ K ;

$\Delta_rG^0 = -413\,200$ J.mol^{-1}.

9 $Fe(s) + 2\,HCl(g) = H_2(g) + FeCl_2(s)$ (1)

Expression de l'enthalpie libre :

$$\Delta_rG_1 = \sum_i \nu_i . [\mu_i^0 + R.T \ln x_i . \frac{p^0}{p}]$$

$$= \Delta_rG_1^0 + R.T \ln \left[\frac{x_{H_2}}{x_{HCl}^2} . \frac{p^0}{p}\right] = 3,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_rG_1 > 0$; il n'y a pas attaque du fer.

10 **1) a)** $C_i \equiv \Delta_rG_i^0$ et $A_i \equiv \Delta_rH_i^0$ en J.mol^{-1} ; $B_i \equiv -\Delta_rS_i^0$ en J.K^{-1}.mol^{-1}.

b) La comparaison de $\Delta_rH^0(H_2O/H_2)$ avec $\Delta_fH^0(H_2O)$ montre que les réactions d'Ellingham sont ici telles que $\nu_{O_2} = -1/2$. D'où :

$C + 1/2\,O_2 = CO$ (1) $\Delta_rG_1^0 = -110\,500 - 89,4 . T$

$1/2\,C + 1/2\,O_2 = 1/2\,CO_2$ (2) $\Delta_rG_2^0 = -196\,750 - 1,5 . T$

$CO + 1/2\,O_2 = CO_2$ (3) $\Delta_rG_3^0 = -283\,000 + 86,4 . T$

$H_2 + 1/2\,O_2 = H_2O$ (4) $\Delta_rG_4^0 = -246\,200 + 55 . T$

Oxydation du carbone en CO si $\Delta_rG_1^0 < \Delta_rG_2^0$, soit pour $T > T_1 = 981$ K.

2) $C + H_2O = H_2 + CO$ (5) $\Delta_rG_5^0 = \Delta_rG_1^0 - \Delta_rG_4^0$

$1/2\,C + H_2O = H_2 + 1/2\,CO_2$ (6) $\Delta_rG_6^0 = \Delta_rG_2^0 - \Delta_rG_4^0$

• Réduction de H_2O en CO si $\Delta_rG_5^0 < 0$ (soit $T > T_2 = 940$ K) et si $T > T_1$. D'où $T > 981$ K.

• Réduction de H_2O en CO_2 si $\Delta_rG_6^0 < 0$ (soit $T > T_3 = 875$ K) et si $T < T_1$. D'où $T \in]875 ; 981$ K[.

3) À $T = 1\,200$ K :

$C + H_2O = CO + H_2$

Par trempe ($T = 300$ K), stabilisation de CO métastable. Celui-ci va ensuite évoluer (réactions lentes) selon :

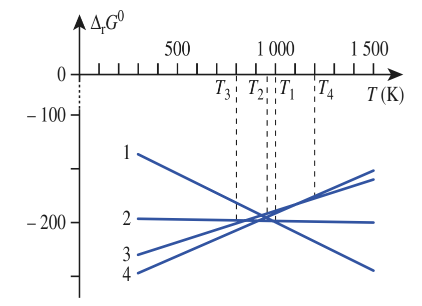
– dans l'enceinte fermée : $CO + H_2 = H_2O + C$

– à l'air : $CO + 1/2\,O_2 = CO_2$

4) $CO + H_2O = H_2 + CO_2$ (7) $\Delta_rG_7^0 = \Delta_rG_3^0 - \Delta_rG_4^0$

Réaction évolue dans le sens **1** pour $\Delta_rG_7^0 < 0$, soit pour $T < T_4 = 1\,172$ K.

D'où : CO meilleur réducteur que H_2 pour $T < T_4$, moins bon pour $T > T_4$.



11 **1)** $2\,Cu\,(s) + Cl_2 = 2\,CuCl\,(s)$ (1)

$Cu\,(s) + Cl_2 = CuCl_2\,(s)$ (2)

$2\,CuCl\,(s) + Cl_2 = 2\,CuCl_2\,(s)$ (3)

Dans les trois cas : $v = 1$

Équilibres définis par Van't Hoff.

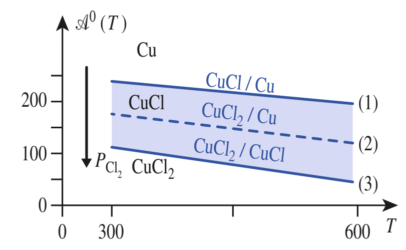
2) $\mathcal{A}_i(T) = -\Delta_rG_i(T) = -\Delta_rH_i^0(T^0) + T.\Delta_rS_i^0(T^0) + R.T \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^0}$.

• CuCl/Cu : $\mathcal{A}_1(T) = 274,4 - 0,1168 . T + R.T \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^0}$.

• $CuCl_2$/Cu : $\mathcal{A}_2(T) = 220,1 - 0,148 . T + R.T \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^0}$.

• $CuCl_2$/CuCl : $\mathcal{A}_3(T) = 165,8 - 0,1792 . T + R.T \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^0}$.

3)



Cu stable au-dessus de (1), $CuCl_2$ en dessous de (3) et CuCl entre (1) et (3). La courbe (2) n'existe pas.

4) Pour un équilibre donné :

$$p_{cor} = p_{Cl_2 éq} = \exp - \frac{\mathcal{A}_i^0}{R.T}$$

couple	$p_{cor}(\theta = 25\ °C)$	$p_{cor}(\theta = 400\ °C)$
CuCl/Cu	$1,0 . 10^{-42}$ bar	$6,3 . 10^{-16}$ bar
$CuCl_2$/CuCl	$2,0 . 10^{-20}$ bar	$3,1 . 10^{-4}$ bar

5) À $T^0 = 353$ K, $\mathcal{A}_i(T^0) = \mathcal{A}_i^0(T^0) + R.T^0 \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^0}$.

$\mathcal{A}_1(T^0) = 222,9$ kJ.mol$^{-1} > 0$;

$\mathcal{A}_2(T^0) = 157,6$ kJ.mol$^{-1} > 0$.

L'oxydation du cuivre se produit et conduit à $CuCl_2$.

12 **1)** D'après le *document* 27 :

• pour $T \geq 825$ K : $2\,HgS(s) \longrightarrow 2\,Hg(\ell) + S_2(g)$

• pour $T \geq 650$ K : $4\,CuS(s) \longrightarrow 2\,Cu_2S(s) + S_2(g)$

Seul $Hg(\ell)$ peut ainsi être obtenu.

2) a) • $CdS(s) + Fe(s) = FeS(s) + Cd(g)$ pour $T \geq 1\,140$ K

• $Cu_2S(s) + Fe(s) = FeS(s) + 2\,Cu(s)$ pour $T < 1\,080$ K

• $HgS(s) + Fe(s) = FeS(s) + Hg$ pour $T > 300$ K (Hg(g) si $T > T_E = 630$ K)

• $PbS(s) + Fe(s) = FeS(s) + Pb$ pour $T > 300$ K ($Pb(\ell)$ si $T > T_F \approx 600$ K)

• $ZnS(s) + Fe(s) = FeS(s) + Zn(g)$ pour $T > 1\,300$ K

b) Réduction sélective : vers 650-800 K : Cu(s), Hg(g), et $Pb(\ell)$, vers 115-1 200 K : Cd(g), vers 1 350 K : Zn(g).

3) a) D'après le *document* 11, Fe_2O_3 est l'oxyde de fer stable sous $p_{O_2} = 0,21$ bar entre 600 K et 900 K.

• Pour $M \neq Fe$: $2\,MS + 3\,O_2 = 2\,MO + 2\,SO_2$ (1) (M = Cd, Cu, Hg, Pb, Zn)

• Pour $M = Fe$: $4\,FeS + 7\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2$ (2)

b) $Cu_2S(s) + 2\,Cu_2O(s) = SO_2(g) + 6\,Cu(s)$ (1)

$PbS(s) + 2\,PbO(s) = SO_2(g) + 3\,Pb(\ell)$ (2)

• $\Delta_rG_1^0 = 109 - 0,139 . T < 0$ pour $T > 784$ K ;

• $\Delta_rG_2^0 = 272 - 0,238 . T < 0$ pour $T > 1\,143$ K.

Seule la réaction (1) est spontanée dans la gamme de température envisagée.

13 **1)** • *cf.* § 2.1. En l'absence de changement d'état, d'après l'approximation d'Ellingham : $\Delta_rG^0(T) = a + b.T$.

• À 331 °C, sublimation du chlorure $ZrCl_4$. D'où :

$\Delta_fH^0_{ZrCl_4}(g) > \Delta_fH^0_{ZrCl_4}(s)$ et $S^0_{ZrCl_4}(g) > S^0_{ZrCl_4}(s)$

Il y a donc variation de $a = \Sigma \nu_i . \Delta_fH_i^0$ et de $b = -\Sigma \nu_i . S_i^0$ à cette température.

2) Enthalpie de formation de l'espèce B_i à T :

$\Delta_fH_i^0(T) = \Delta_fH_i^0(T^0) + \Sigma\,\Delta_tH_i^0$

Pour $\theta \in [708 ; 1\,000$ °C] :

$ZrCl_4(g) + 2\,Mg(\ell) = 2\,MgCl_2(\ell) + Zr(s)$ (1)

$\Delta_rH_1^0(T) = \Delta_rH_1^0(T^0) + 2 . \Delta_{fus}H^0_{MgCl_2} - \Delta_{sub}H^0_{ZrCl_4} - 2 . \Delta_{fus}H^0_{Mg}$

$\Delta_rH_1^0(T) = -339$ kJ.mol^{-1}

D'où : $\Delta_rG_1^0(T) = -339 + 0,137 . T$

A.N. : À $T = 1\,073$ K, $\Delta_rG_1^0(1\,073) = -192$ kJ.mol^{-1}.

Corrigé des exercices

3) $\mathscr{A}(T) = -\Delta_r G(T) = -\Delta_r G^0(T) - R.T \ln K_p$

$\mathscr{A}(T) = 339 - 0{,}137.T + R.T \ln (p_{ZrCl_4}/p^0)$

4) a) Pour $T = 1\,073$ K et $p_{ZrCl_4} = 0{,}1$ bar :

$\mathscr{A}(T) = 171{,}5$ kJ.mol$^{-1} > 0$

b) Réaction totale.

14 **1)** $2\,Zn(g) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$ (2)

À l'équilibre :

$$K_2^0(T) = \exp - \frac{\Delta_r G_2^0(T)}{R.T}$$

D'où, pour $T = 1\,200$ K :

$$K_2^0(T) = \frac{p^{0\,3}}{p_{O_2}.p_{Zn}^2} = 1{,}74.10^{19}$$

Dissociation thermique de ZnO, d'où $p_{Zn} = 2.P_{O_2}$.

$p_{Zn} = p^0 \sqrt[3]{\dfrac{2}{K_2^0}} = 4{,}9.10^{-7}$ bar ; $p_{O_2} = 2{,}4.10^{-7}$ bar

2) a) $ZnO(s) + H_2(g) = H_2O(g) + Zn(g)$ (3)

$\Delta_r G_3^0(T) = 1/2.[\Delta_r G_1^0(T) - \Delta_r G_2^0(T)] = 224 - 0{,}152.T$

Pour $T = T_i$, $\Delta_r G_3^0(T_i) = 0$, soit $T_i = 1\,474$ K.

b) $\Delta_r G_3(T) = \Delta_r G_3^0(T^0) + R.T \ln K_3^0 = 0$.

Pour $T = T'$: $224 - 0{,}152.T' + (8{,}314.10^{-3} \ln 15).T' = 0$

soit : $T' = 1\,730$ K

3) Lorsque l'équilibre (3) est réalisé, $p_{Zn} = p_{H_2O} = x$ et $p_{H_2} = p - 2.x$.

D'où : $K_3^0 = \dfrac{x^2}{p - 2.x} = \dfrac{x^2}{1 - 2.x}$

soit : $p_{Zn} = p_{H_2O} = 0{,}492$ bar ; $p_{H_2} = 0{,}016$ bar

4) a) $ZnO(s) + H_2(g) = H_2O(g) + Zn(g)$

	$ZnO(s)$	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$Zn(g)$	
quantité apportée	n^0_{ZnO}	2	0	0	$n^0_T(\text{gaz}) = 2$
quantité finale	$n^0_{ZnO} - \xi$	$2 - \xi$	ξ	ξ	$n_T(\text{gaz}) = 2 + \xi$
pression p_i	–	$\dfrac{2-\xi}{2+\xi}.p$	$\dfrac{\xi}{2+\xi}.p$	$\dfrac{\xi}{2+\xi}.p$	

D'où : $K_p = \dfrac{\xi^2}{(2-\xi).(2+\xi)}.\dfrac{p}{p^0} = \dfrac{\xi^2}{2-\xi}.\dfrac{p}{(2+\xi).p^0}$

$$= \frac{\xi^2}{2-\xi}.\frac{R.T'}{V.p^0}$$

A.N. : $\dfrac{R.T'}{V.p^0} = \dfrac{8{,}314 \times 1730}{10^{-2} \times 10^5} = 14{,}38$, $K_p(T') = 15$;

soit : $\xi = 1{,}014$ mol, de sorte que $n_T = 3{,}014$ mol

et $p = n_T.\dfrac{R.T'}{V} = 43{,}4$ bar.

b) Il faut $n^0_{ZnO} \geq \xi$,

d'où :

$m_{min} \geq \xi.M_{ZnO} = 1{,}014 \times 81{,}3 = 82{,}5$ g

15 **1)** $FeO + CO = CO_2 + Fe$ $K_1 = 1{,}13$ (1)

$2\,CO = CO_2 + C$ $K_2 = 2{,}00$ (2)

Lorsque l'équilibre du système est atteint, les deux constantes sont simultanément satisfaites.

$$K_1 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} ; \quad K_2 = \frac{p_{CO_2}.p^0}{p_{CO}^2}$$

D'où : $\dfrac{K_1}{K_2} = \dfrac{P_{CO}}{p^0} = n_{CO}.\dfrac{R.T}{V.p^0}$

soit : $n_{CO} = \dfrac{K_1}{K_2}.\dfrac{V.p^0}{R.T} = 7{,}15.10^{-2}$ mol

On tire ensuite de $K_1 = \dfrac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \dfrac{n_{CO_2}}{n_{CO}}$ que :

$n_{CO_2} = K_1.n_{CO} = 8{,}08.10^{-2}$ mol

2) • Conservation de C : $y = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$ (a)

comme $n_C > 0$ à l'équilibre, il vient :

$y > n_{CO} + n_{CO_2} = 0{,}152$ mol

• Conservation de O : $x + y = n_{FeO} + n_{CO} + 2.n_{CO_2}$ (b)

avec $n_{FeO} > 0$, il vient :

$x + y > n_{CO} + 2.n_{CO_2} = 0{,}233$ mol.

• Conservation de Fe : $x = n_{Fe} + n_{FeO}$ (c)

D'où : d'après (b) :

$n_{Fe} = x - n_{FeO} = x - [x + y - n_{CO} - 2.n_{CO_2}]$

$n_{Fe} = n_{CO} + 2.n_{CO_2} - y > 0$

soit : $y < n_{CO} + 2.n_{CO_2} = 0{,}233$ mol

D'où les conditions : $y \in\ ]0{,}152 ; 0{,}233$ mol[;

$x + y > 0{,}233$ mol.

16 Pour les trois équilibres, les constantes sont de la forme :

$$K_i = \frac{(p_{CO_2})_i}{(p_{CO})_i} = \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_i = \frac{1}{y_i}$$

Ces équilibres sont successifs et correspondent à des valeurs de y :

$y_1 = \dfrac{1}{K_1} = 0$; $y_2 = \dfrac{1}{K_2} = 0{,}25$; $y_3 = \dfrac{1}{K_3} = 1{,}25$

• $3\,Fe_2O_3 + CO = CO_2 + 2\,Fe_3O_4$ (1)

	$3\,Fe_2O_3$	CO	CO_2	$2\,Fe_3O_4$
début	3	x	0	0
fin	0	$x_1 - 1$	1	2

La réaction (1) s'achève pour $x_1 = 1$ mol.

• $Fe_3O_4 + CO = CO_2 + 3\,FeO$

	Fe_3O_4	CO	CO_2	$3\,FeO$
début	2	$x_2 - 1$	1	0
fin	0	$x_3 - 3$	3	6

De $K_2 = \dfrac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{1}{x_2 - 1} = \dfrac{3}{x_3 - 3}$, on tire :

$x_2 = 1{,}25$ mol ; $x_3 = 3{,}75$ mol

• $FeO + CO = CO_2 + Fe$

	FeO	CO	CO_2	Fe
début	6	$x_4 - 3$	3	0
fin	0	$x_4 - 9$	9	6

De $K_3 = \dfrac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{3}{x_4 - 3} = \dfrac{9}{x_5 - 9}$, on tire :

$x_4 = 6{,}75$ mol ; $x_5 = 20{,}25$ mol

D'où les expressions de $y = f(x)$:

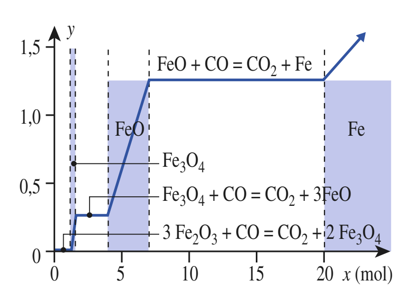
a) x ″ 1,00, $y = 0$; *b)* $x \in [1{,}00 ; 1{,}25]$, $y = x - 1$;

c) $x \in [1{,}25 ; 3{,}75]$, $y = 0{,}25$;

d) $x \in [3{,}75 ; 6{,}75]$, $y = 1/3.x - 1$;

e) $x \in [6{,}75 ; 20{,}25]$, $y = 1{,}25$;

f) $x > 20{,}25$, $y = 1/9.x - 1$.



17 **1)** En circuit ouvert, les gaz formés étant évacués, la réduction va jusqu'à son stade ultime.

$Fe_2O_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2O + 2\,Fe$ (1)

	Fe_2O_3	$3\,H_2$	$3\,H_2O$	$2\,Fe$
début	1	x	0	0
fin	0	$x - 3$	3	2

D'où : $x_{min} = 3$ mol

2) a) En circuit fermé, les équilibres successifs s'établissent, avec :

$$K_i^0 = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)_i = \frac{p - p_{H_2}}{p_{H_2}} = \frac{1-y}{y}$$

D'où $K_1 \to \infty$ pour $y_1 = 0$, $K_2 = 2$ pour $y_2 = 0{,}333$ et $K_3 = 0{,}5$ pour $y_3 = 0{,}667$.

$3\,Fe_2O_3 + H_2 = H_2O + 2\,Fe_3O_4$

	$3\,Fe_2O_3$	H_2	H_2O	$2\,Fe_3O_4$
début	1	x	0	0
fin	0	$x_1 - 1/3$	1/3	2/3

Fin de réaction (1) pour $x_1 = 0{,}333$ mol.

• $Fe_3O_4 + H_2 = H_2O + 3\,FeO$

	Fe_3O_4	H_2	H_2O	$3\,FeO$
début	$\dfrac{2}{3}$	$x_2 - \dfrac{1}{3}$	$\dfrac{1}{3}$	0
fin	0	$x_3 - 1$	1	2

De $K_2 = \dfrac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{1/3}{x_2 - 1/3} = \dfrac{1}{x_3 - 1}$,

il vient : $x_2 = 0{,}50$ mol ; $x_3 = 1{,}50$ mol

• $FeO + H_2 = H_2O + Fe$

	FeO	H_2	H_2O	Fe
début	2	$x_4 - 1$	1	0
fin	0	$x_5 - 3$	3	2

De $K_3 = \dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{1}{x_4 - 1} = \dfrac{3}{x_5 - 3}$, il vient $x_4 = 3$ mol ;

$x_5 = 9$ mol. D'où, en circuit fermé : $x'_{min} = 9$ mol

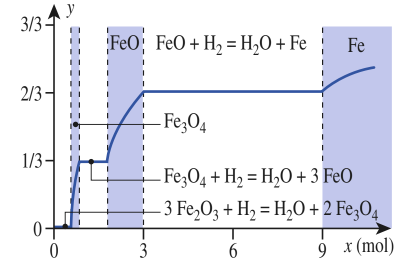
b) *a)* x ″ 0,333, $y = 0$;

b) $x \in [0{,}333 ; 0{,}5]$, $y = \dfrac{x - 1/3}{x}$;

c) $x \in [0{,}5 ; 1{,}5]$, $y = 0{,}333$;

d) $x \in [1{,}5 ; 3]$, $y = \dfrac{x-1}{x}$;

e) $x \in [3 ; 9]$, $y = 0{,}667$; *f)* $x > 9$, $y = \dfrac{x-3}{x}$.



Corrigé des exercices

c)

y	espèce stable	$f(x)$	x
0,167	Fe_3O_4	$1 - \frac{1}{3.x}$	0,4
0,50	FeO	$1 - \frac{1}{x}$	2
0,75	Fe	$1 - \frac{3}{x}$	12

18 **1)** $\Delta_rG(T) = -481{,}3 + 0{,}1368\,.\,T$.

2) $\Delta_rG = \Delta_rG^0 + R\,.\,T \ln K^0 = \Delta_rG^0 - R\,.\,T \ln (p_{Cl_2}/p^0)$.

– Si $y = \Delta_rG^0$, équilibre entre les trois espèces (Cl_2, Mn, $MnCl_2$).

– Si $y > \Delta_rG^0$, domaine de stabilité de $MnCl_2$ qui coexiste avec Cl_2.

– Si $y < \Delta_rG^0$, domaine de stabilité de Mn qui coexiste avec Cl_2.

3) a) $\Delta_rG_1^0(T) = -16{,}4 + 0{,}0173\,.\,T$;

$\Delta_rG_2^0(T) = -73{,}6 + 0{,}0817\,.\,T$.

b) Dans les deux cas : $v = 3$

En partant de MnO_2 et HCl seuls, $v = 2$.

c) $\Delta_rG_2^0(T) < \Delta_rG_1^0(T)$ pour $T < 888$ K.

Formation de Cl_2 favorisée à basse température.

19 **1) a)**

$2\,Ti_3O_5(s) + Mn(s) = MnO(s) + 3\,Ti_2O_3(s)$ (1)

$\Delta_rG_1^0 = \Delta_rH_1^0 - T\,.\,\Delta_rS_1^0 = -30{,}2 - 0{,}0055\,.\,T$ (kJ . mol^{-1})

Tout est solide, $\Delta_rG_1 = \Delta_rG_1^0$ est négatif à toute température : réaction possible.

b) Soit $SiO_2(s) + 2\,Mn(s) = Si(s) + 2\,MnO(s)$ (2)

$\Delta_rG_2^0 = 140{,}3 - 0{,}0327\,.\,T$ (kJ . mol^{-1})

À 1 300 K, $\Delta_rG_2^0 = 97{,}79$ kJ . mol^{-1}.

Comme tout est solide, $\Delta_rG = \Delta_rG_2^0$; il n'y a donc pas réaction : le tube de silice peut être utilisé.

2) a) $Mn(s) = Mn(g)$ (3)

$\Delta_rG_3^0 = 280{,}7 - 0{,}1416\,.\,T$ (kJ . mol^{-1})

$p(Mn) = p^0\,.\,K^0 = p^0\,.\exp - (\Delta_rG_3^0 / R\,.\,T)$

À 1 300 K, $p(Mn) = 1{,}31\,.\,10^{-4}$ bar.

b) ■ $2\,Ti_3O_5(s) + Mn(g) = MnO(s) + 3\,Ti_2O_3(s)$ (4)

$\Delta_rG_4^0 = -310{,}9 + 0{,}1361\,.\,T$

$$\Delta_rG_4 = \Delta_rG_4^0 + R\,.\,T \ln Q = \Delta_rG_4^0 + R\,.\,T \ln \frac{p^0}{p_{Mn(g)}}$$

$\Delta_rG_4 = -310{,}9 + 0{,}1361\,.\,T - 8{,}314\,.\,10^{-3}\,.\,T\,.\ln p_{Mn(g)}$

À 1 300 K, $\Delta_rG_4 = -37{,}34$ kJ . mol^{-1} : réaction possible.

■ Soit $SiO_2(s) + 2\,Mn(g) = Si(s) + 2\,MnO(s)$ (5)

$\Delta_rG_5^0 = -421{,}1 + 0{,}2505\,.\,T$

$$\Delta_rG_5 = \Delta_rG_5^0 + R\,.\,T \ln \frac{p^{0^2}}{p^2_{Mn(g)}}$$

$\Delta_rG_5 = -421{,}1 + 0{,}2505\,.\,T - 8{,}314\,.\,10^{-3}\,.\,T\,.\,2\,.\ln p_{Mn(g)}$

À 1 300 K, $\Delta_rG_5 = 97{,}81$ kJ . mol^{-1}.

$\Delta_rG_5 > 0$, la vapeur de manganèse ne réduit pas la silice.

■ Soit :

$Al_2O_3(s) + 3\,Mn(g) \longrightarrow 3\,MnO(s) + 2\,Al(\ell)$ (6)

$\Delta_rG_6^0 = -299{,}7 + 0{,}3136\,.\,T$

$$\Delta_rG_6 = \Delta_rG_6^0 + R\,.\,T \ln \frac{p^{0^3}}{p^3_{Mn(g)}}$$

$\Delta_rG_6 = -299{,}7 + 0{,}3136\,.\,T - 3\,.\,8{,}314\,.\,10^{-3}\,.\,T\,.\ln p_{Mn(g)}$

À 1 300 K, $\Delta_rG_6 = 397{,}9$ kJ . mol^{-1}.

$\Delta_rG_6 > 0$, la vapeur de manganèse ne réduit pas l'alumine. L'utilisation de manganèse vapeur favorise la réaction d'un point de vue cinétique en améliorant le contact entre les réactifs et évite de souiller les oxydes de titane avec du manganèse métal.

Chapitre 7

1 **1) a)** $2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2$.

L'élément Cu a été réduit (+ I → 0) ;

l'élément S a été oxydé (– II → + IV)

b) $Ag^+ + I^- = AgI$

Les deux éléments gardent le même n.o. : la réaction n'est pas une réaction rédox.

c) $2\,NH_3 + 5/2\,O_2 = 2\,NO + 3\,H_2O$.

L'élément oxygène a été réduit ; l'élément N a été oxydé (– III → + II).

d) $CO_2 + C = 2\,CO$. L'élément C de CO_2 a été réduit (+ IV → + II) ; l'élément C du corps simple a été oxydé (0 → + II) ; la réaction est une *médiamutation*.

e) $2\,Fe^{3+} + 2\,I^- = 2\,Fe^{2+} + I_2$. L'élément fer a été réduit ; l'iode oxydé.

f) $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$. Les trois éléments gardent le même n.o. : la réaction n'est pas une réaction rédox.

2) et **3) a)** NO_3^-(N + V) / NH_3(N – III) :

$NO_3^- + 9\,H^+ + 8\,e^- = NH_3 + 3\,H_2O$;

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{8} \log \left(\frac{[NO_3^-]}{[NH_3]} \cdot \frac{h^9}{c^{0\,9}} \right).$$

b) PbO_2(Pb + IV) / Pb^{2+}(Pb + II) :

$PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- = Pb^{2+} + 2\,H_2O$;

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{2} \log \left(\frac{h^4}{[Pb^{2+}]\,.\,c^{0\,3}} \right).$$

c) SO_4^{2-}(S + VI) / H_2S(S – II) :

$SO_4^{2-} + 10\,H^+ + 8\,e^- = H_2S + 4\,H_2O$;

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{8} \log \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]} \cdot \frac{h^{10}}{c^{0\,10}} \right).$$

d) O_2(O 0) / H_2O_2(O – I) :

$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O_2$;

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{2} \log \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \cdot \frac{h^2}{[H_2O_2]\,.\,c^0} \right).$$

2 **a)** 0,74 V ; **b)** – 0,46 V ;

c) 0,25 V ; **d)** 0,81 V ;

e) 1,39 V.

3 $2{,}3\,.\,R\,.\,T/F = 0{,}059$ V (A.N. avec 0,06, puis 0,059) :

a) $NO_3^- + 4\,H_3O^+ + 3\,Ag = NO(g) + 6\,H_2O + 3\,Ag^+$

$K^0 = 1{,}0\,.\,10^8 (1{,}37\,.\,10^8)$: réaction quantitative.

b) $2\,Ag + Cu^{2+} = 2\,Ag^+ + Cu$

$K^0 = 4{,}6\,.\,10^{-16} (2{,}55\,.\,10^{-16})$: réaction d'avancement négligeable.

c) $2\,H_3O^+ + Cu = H_2(g) + 2\,H_2O + Cu^{2+}$

$K^0 = 4{,}6\,.\,10^{-12} (2{,}55\,.\,10^{-12})$: réaction d'avancement négligeable.

d) $2\,Fe^{2+} + Cu^{2+} = 2\,Fe^{3+} + Cu$

$K^0 = 4{,}6\,.\,10^{-15} (2{,}55\,.\,10^{-15})$: réaction d'avancement négligeable.

e) $3\,MnO_4^- + 24\,H_3O^+ + 5\,Fe$

$= 3\,Mn^{2+} + 36\,H_2O + 5\,Fe^{3+}$

$K^0 = 6{,}3\,.\,10^{386} (2{,}0\,.\,10^{393})$: réaction quantitative (avec Fe^{3+}/Fe : – 0,037 V calculé à l'aide de $E^0(Fe^{2+}/Fe)$ et $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$).

4 **1)** $3\,Co^{2+} = 2\,Co^{3+} + Co$; $K^0 = 2{,}15\,.\,10^{-70}$;

$[Co^{2+}] = 0{,}10$ mol . L^{-1} ; $[Co^{3+}] \approx 4{,}6\,.\,10^{-37}$ mol . L^{-1}.

2) $3\,ClO_3^- + H_3O^+ = 2\,ClO_4^- + HClO + H_2O$

$K^0 = 10^{(1{,}43 - 1{,}19)/0{,}015} = 1{,}0\,.\,10^{16}$;

soit ξ_v l'avancement volumique de la réaction : $[HClO] = \xi_v$;

$[ClO_4^-] = 2\xi_v$; $[ClO_3^-] = (0{,}1 - 3\xi_v)$;

à l'équilibre : $\dfrac{4\,.\,\xi_v^3}{(0{,}1 - 3\,.\,\xi_v)^3} = 10^{16}$

soit $\xi_v = 0{,}033$ mol . L^{-1} en supposant la réaction quantitative ;

$[ClO_3^-] = 2{,}4\,.\,10^{-7}$ mol . L^{-1} (hypothèse vérifiée).

5 **1)** • Exprimons, en fonction du pH, les concentrations des espèces dans une solution saturée en hydroxyde $Cr(OH)_3$.

$$K_s = \frac{[Cr^{3+}]\,.\,\omega^3}{c^{0\,4}} = \frac{[Cr^{3+}]\,.\,K_e^3\,.\,c^{0\,2}}{h^3}$$

d'où : $$\frac{[Cr^{3+}]}{c^0} = \frac{K_S}{K_e^3} \cdot \frac{h^3}{c^{0\,3}} = 10^{12-3pH}$$

$$K_s = \frac{[Cr(OH)_4^-]}{\omega} = \frac{[Cr(OH)_4^-]\,.\,h}{K_e\,.\,c^{0\,2}}$$

d'où : $$\frac{[Cr(OH)_4^-]}{c^0} = \frac{K_e\,.\,K\,.\,c^{0\,2}}{h} = 10^{pH-14{,}4}$$

• Les valeurs limites du pH compatibles avec l'existence d'un précipité d'hydroxyde satisfont aux relations :

$[Cr^{3+}] + [Cr(OH)_4^-] \leqslant C_{tot}$

$$\frac{[Cr^{3+}]}{c^0} = 10^{12-3pH}$$

$$\frac{[Cr(OH)_4^-]}{c^0} = 10^{pH-14{,}4}$$

Soit pour $C_{tot} = 0{,}10$ mol . L^{-1} :

$10^{12-3pH} + 10^{pH-14{,}4} \approx 10^{-1}$

D'où l'équation en h (de degré 4) :

$10^{12}\,.\,h^4 - 10^{-1}\,.\,h + 10^{-14{,}4} \approx 10^{-1}$

que n'importe quelle calculatrice sait résoudre numériquement, mais on peut remarquer que les deux termes en h prennent en général des valeurs très différentes.

Corrigé des exercices

Supposons $[Cr^{3+}] >> [Cr(OH)_4^-]$, alors l'équation devient : $10^{12} . h^3 = 10^{-1}$ dont la solution est pH = 4,3 ; supposons $[Cr^{3+}] << [Cr(OH)_4^-]$, alors l'équation devient : $10^{-1} . h = 10^{-14,4}$ dont la solution est pH = 13,4. On vérifie que, dans chaque cas, le terme négligé est bien négligeable.
Pour $[Cr^{3+}] = 0,10\ mol . L^{-1}$:
domaine d'existence de $Cr(OH)_3$: 4,3 ≤ pH ≤ 13,4
domaine de prédominance de Cr^{3+} : pH ≤ 4,3
domaine de prédominance de $Cr(OH)_4^-$: 13,4 ≤ pH

2) pH ≤ 4,3 : $[Cr^{3+}] = C_{tot}$
• 4,3 ≤ pH ≤ 13,4 : dans la solution saturée, la concentration en Cr^{3+} est fixée par le produit de solubilité de
$Cr(OH)_3$: $\frac{[Cr^{3+}]}{c^0} = \frac{K_S}{K_e^3} . \frac{h^3}{c^{03}} = 10^{12-3pH}$.

• Pour pH ≥ 13,4 , l'hydroxyde de chrome (III) n'est plus présent ; la forme prédominante du chrome (III) est l'ion tétrahydroxochromate $Cr(OH)_4^-$; $[Cr(OH)_4^-] = C_{tot}$. On établit la relation entre les concentrations $[Cr(OH)_4^-]$ et $[Cr^{3+}]$ en étudiant l'équilibre : $Cr(OH)_4^- = Cr^{3+} + 4\ OH^-$ qui peut être considéré comme la somme des réactions de constante K_s et $1/K$; la constante K' correspondante est donc :

$$K' = K_s / K = \frac{[Cr^{3+}] . \omega^3}{c^{04}} . \frac{\omega}{[Cr(OH)_4^-]} = \frac{[Cr^{3+}] . \omega^4}{c^{04} . [Cr(OH)_4^-]}$$

$$[Cr^{3+}] = \frac{K_s}{K . K_e^4} . \left(\frac{h}{c^0}\right)^4 . [Cr(OH)_4^-] = \frac{K_S}{K . K_e^4} . \left(\frac{h}{c^0}\right)^4 . C_{tot}$$
$$= 10^{26,4-4pH}.$$

6 **1)** $E^0(Fe^{3+}/Fe) =$
$[1 . E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 2 . E^0(Fe^{2+}/Fe)]/3 = -0,037$ V.
2) $E^0(NO_3^-/NO) =$
$[2 . E^0(NO_3^-/HNO_2) + 1 . E^0(HNO_2/NO)]/3 = 0,96$ V.
3) $E^0(ClO_4^-/HClO) =$
$[2 . E^0(ClO_4^-/ClO_3^-) + 4 . E^0(ClO_3^-/HClO)]/6 = 1,35$ V.

7 **1)** Les deux méthodes donnent :
$E^0(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$
$+ 0,06 \log (\beta_{6/II}/\beta_{6/III}) = 0,35$ V.

8 **1) a)** $E^0(Mg(OH)_2/Mg) = E^0(Mg^{2+}/Mg)$
$+ \frac{0,06}{2} \log \frac{K_S}{K_e^2} = -1,86$ V.

b) Le potentiel standard apparent E^{0*} correspond à une activité unité pour les ions Mg^{2+}.
pH ≤ 8,5 : $E^{0*} = -2,37$ V
pH ≥ 8,5 : $E^{0*} = -1,86 - 0,06 . pH$ (V)
2) a) $S + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2S$
$E_{S/H_2S} = 0,14 - 0,06 . pH + 0,03 \log \left(\frac{c^0}{[H_2S]}\right)$.

$pK_{a1} < pH < pK_{a2}$: $[HS^-] = C_{tra}$ et $[H_2S] = \frac{h . [HS^-]}{K_{a1} . c^0}$.
$E^0_{S/HS^-} = 0,14 + 0,03 \log K_{a1} = -0,07$ V.

$pK_{a2} < pH$: $[S^{2-}] = C_{tra}$ et $[H_2S] = \frac{h^2 . [S^{2-}]}{K_{a1} . K_{a2} . c^{02}}$.
$E^0_{S/S^{2-}} = 0,14 + 0,03 \log (K_{a1} . K_{a2}) = -0,48$ V.
$pH < pK_{a1}$: $E^{0*} = 0,14 - 0,06 . pH$ (V).
$pK_{a1} < pH < pK_{a2}$: $E^{0*} = -0,07 - 0,03 . pH$ (V).
$pH > pK_{a2}$: $E^{0*} = -0,48$ V.

9 pH_1 , pH de précipitation de $Ce(OH)_4 = 2$;
pH_2 , pH de précipitation de $Ce(OH)_3 = 7,67$.
IV / III : $pH < pH_1$: $E_1 = 1,74$ V ;
$pH_1 < pH < pH_2$: $E_1 = 2,22 - 0,24 . pH$ (V) ;
$pH > pH_2$: $E_1 = 0,84 - 0,06 . pH$ (V).
III / 0 : $pH < pH_2$: $E_2 = -2,37$ V ;
$pH > pH_2$: $E_2 = -1,91 - 0,06 . pH$ (V).

10 **1)** Prédominance : $A = Hg^{2+}$; $B = Hg_2^{2+}$.
Stabilité C : métal Hg (liquide pur) ; D : HgO.
2) • Sur 1 : $[Hg^{2+}] = C_{tra}/2$ et $[Hg_2^{2+}] = C_{tra}/4$;
$E_1 = 0,85$ V.

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}] . c^0} = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^0}$$

d'où : $E_1^0 = E^0(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91$ V

• Sur 2 : $[Hg_2^{2+}] = \frac{C_{tra}}{2}$; $E_2 = 0,73$ V.

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg_2^{2+}]}{c^0} = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^0}$$

d'où : $E_2^0 = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,80$ V
3) $Hg^{2+} + 2\ HO^- = HgO(s) + H_2O$;
sur 3 : $[Hg^{2+}] = C_{tra}$; pH = 2
d'où : $K_S = \frac{[Hg^{2+}] . \omega^2}{c^{03}} = 10^{-26}$
4) Le segment 4 correspond à :
$2\ HgO + 4\ H^+ + 2\ e^- = Hg_2^{2+} + 2\ H_2O$
donc $\sigma_4 = -(4/2) \times 0,06 = -0,12$ V.
Le segment 5 correspond à :
$HgO + 2\ H^+ + 2\ e^- = Hg(\ell) + H_2O$
donc $\sigma_5 = -(2/2) \times 0,06 = -0,06$ V.
5) $Hg_2^{2+} + 3\ H_2O = HgO(s) + 2\ H_3O^+ + Hg(\ell)$
à l'intersection de 2 et 4 : $[Hg_2^{2+}] = \frac{C_{tra}}{2}$, pH = 3 et les conditions de l'équilibre sont remplies :

$$K = \frac{h^2}{[Hg_2^{2+}] . c^0} = 2,0 . 10^{-4}$$

6) a) Le métal mercure et l'eau ont en commun une partie de leur domaine de stabilité : Hg n'est pas attaqué par les acides à anion non oxydant.
b) Aucune espèce ne peut oxyder l'eau pour la même raison.
c) Toutes les espèces sont susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air.
À pH = 5 : $2\ Hg(\ell) + O_2 = 2\ HgO(s)$

11 **1)** A = HClO ; $B = Cl_2$; $C = Cl^-$; $D = ClO^-$.
2) • Sur 1 : $[ClO^-] = C_{tra}/2$ et $[Cl_2] = C_{tra}/4$;

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[HClO]^2}{[Cl_2] . c^0}\right) - 0,06 . pH$$
$$= E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{tra}}{c^0}\right) - 0,06 . pH ,$$

d'où : $E_1^0 = E^0(HClO/Cl_2) = 1,59$ V
• Sur 2 : $[Cl^-] = C_{tra}/2$ et $[Cl_2] = C_{tra}/4$;

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cl_2] . c^0}{[Cl^-]^2}$$
$$= E_2^0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^0} ,$$

d'où $E_2^0 = E^0(Cl_2/Cl^-) = 1,39$ V.
• $E^0(HClO/Cl^-) = (E^0(Cl_2/Cl^-) + E^0(HClO/Cl_2))/2$
$= 1,49$ V.
3) $HClO + H_2O = ClO^- + H_3O^+$
sur 5 : $[ClO^-] = [HClO] = C_{tra}/2$;
pH = 7,5 , d'où $pK_a = 7,5$.
4) Le segment 1 correspond à :
$2\ HClO + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cl_2 + 2\ H_2O$
donc $\sigma_1 = -(2/2) \times 0,06 = -0,06$ V.
Le segment 3 correspond à :
$HClO + H^+ + 2\ e^- = Cl^- + H_2O$
donc $\sigma_3 = -(1/2) \times 0,06 = -0,03$ V.
Le segment 4 correspond à :
$ClO^- + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cl^- + H_2O$
donc $\sigma_4 = -(2/2) \times 0,06 = -0,06$ V.

5) $Cl_2(aq) + 2\ H_2O = Cl^- + H_3O^+ + HClO$
$\log K^0 = \frac{1,39 - 1,59}{0,06}$; $K^0 = 4,6 . 10^{-4}$.

6) L'eau de Javel est un mélange – supposé équimolaire – de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.
a) pH = 10,1 pour $[ClO^-] = [Cl^-] = C_{tra}/2 = 0,05\ mol . L^{-1}$.
$E = 1,71 - 0,06 \times 10,1 = 1,10$ V.
b) Il y a médiamutation de Cl^- et HClO en Cl_2 : la solution devient saturée en dichlore qui se dégage alors dans l'atmosphère, or Cl_2 est très irritant et toxique.
c) L'ion fer (II) et l'ion hypochlorite n'ont aucun domaine commun : on observe l'oxydation du fer (II) en fer (III) et, comme le milieu est basique, la formation d'un précipité rouille d'hydroxyde de fer (III) selon :
$2\ Fe^{2+} + ClO^- + H_2O + 4\ HO^- = 2\ Fe(OH)_3(s) + Cl^-$

12 **1)** – n.o.(W) dans WO_3 (s)
= n.o.(W) dans WO_4^{2-} (aq) = + VI
L'équilibre (4) n'est pas un équilibre rédox mais acido-basique.
2) • couple (1) WO_2 (s) / W (s) : la demi-réaction électronique et la formule de Nernst s'écrivent :
$WO_2\ (s) + 4\ H^+ + 4\ e^- = W\ (s) + 2\ H_2O$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{h}{c^0}\right)^4 = -0,119 - 0,059\ pH\ (V)$$

Corrigé des exercices

• couple (2) W_2O_5 (s) (s) / WO_2 (s) : la demi-réaction électronique et la formule de Nernst s'écrivent :

$$W_2O_5\,(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,WO_2\,(s) + H_2O$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{h}{c^0}\right)^2 = -\,0{,}031 - 0{,}059\ \text{pH (V)}$$

• couple (3) WO_3 (s) (s) / W_2O_5 (s) : la demi-réaction électronique et la formule de Nernst s'écrivent :

$$2\,WO_3\,(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- = W_2O_5\,(s) + H_2O$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{h}{c^0}\right)^2 = -\,0{,}029 - 0{,}059\ \text{pH (V)}$$

3) Pour l'équilibre (4) : $WO_3\,(s) + H_2O = WO_4^{2-} + 2\,H^+$

$$K_4 = \frac{[WO_4^{2-}]\,.\,h^2}{c^{0\,3}}$$

4) D'après (4), en présence de WO_3 (s) :

$$\frac{[WO_4^{2-}]\,.\,h^2}{c^0} = K_4\left(\frac{c^0}{h}\right)^2$$

La condition $[WO_4^{2-}.] \geq 10^{-6}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$ équivaut donc à :

$$2\ \text{pH} \geq -\,6 - \log K_4 \quad \text{soit} \quad \textbf{pH} \geq \textbf{4, 03.}$$

5) En parcourant, à pH = 0, le diagramme dans le sens croissant des potentiels, on rencontre quatre espèces contenant le tungstène dans des états d'oxydation croissants :

• La partie inférieure du diagramme correspond à l'espèce où le n.o. du tungstène est minimum : (I) est donc le domaine *d'existence* du tungstène métal W (s).

• (II) est donc le domaine d'existence du dioxyde de tungstène WO_2 (s).

• (III) est donc le domaine d'existence du pentaoxyde de ditungstène W_2O_5 (s).

• (IV) est donc le domaine d'existence du trioxyde de tungstène WO_3 (s).

• La frontière entre les domaines (IV) et (V) est une verticale d'équation pH ≈ 4 : (V) est donc le domaine de prédominance de l'ion tungstate WO_4^{2-} (aq).

6) et **7)** • couple (8) WO_4^{2-} / WO_2 (s) : la demi-réaction électronique et la formule de Nernst s'écrivent :

$$WO_4^{2-}\,(aq) + 4\,H^+ + 2\,e^- = WO_2\,(s) + 2\,H_2O$$

$$E_8 = E_8^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[WO_4^{2-}]\,.\,h^4}{c^{0\,5}} = \text{Cte} - 0{,}118\ \text{pH (V)}$$

• couple (9) WO_4^{2-} / W (s) : la demi-réaction électronique et la formule de Nernst s'écrivent :

$$WO_4^{2-}\,(aq) + 8\,H^+ + 6\,e^- = W\,(s) + 4\,H_2O$$

$$E_9 = E_9^0 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[WO_4^{2-}]\,.\,h^8}{c^{0\,9}} = \text{Cte} - 0{,}079\ \text{pH (V)}$$

Remarque 1 :
En suivant la démarche proposée par l'énoncé, on ne prend pas en compte la dismutation de W_2O_5 (s).
Ceci est justifié par l'étroitesse du domaine d'existence de cette espèce. Cette dismutation intervient pour pH = 4,04.

Remarque 2 :
Les potentiels standard des nouveaux couples E_8^0 et E_9^0 pourraient être calculés :

$E^0(WO_4^{2-} / W_2O_5)$
$= E^0(WO_3 / W_2O_5) + \alpha(T)\,.\,pK_4 = 0{,}800$ V

$E^0(WO_4^{2-} / WO_2) = E_8^0$
$= (E^0(WO_4^{2-} / W_2O_5) + E^0(W_2O_5 / WO_2)) / 2 = 0{,}384$ V

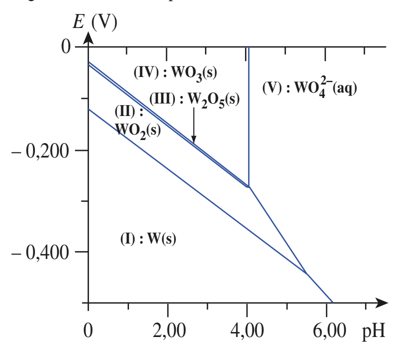
$E^0(WO_4^{2-} / W) = E_9^0$
$= (E^0(WO_4^{2-} / WO_2) + 2\,E^0(WO_2 / W)) / 3 = 0{,}0487$ V

Remarque 3 :
Les constantes figurant dans les expressions de E_8 et E_9 doivent tenir compte de la concentration de tracé car WO_4^{2-} (aq) intervient.
En utilisant la continuité du potentiel, on peut compléter le diagramme par le tracé de E_8.
On constate alors l'existence d'un point d'intersection entre E_8 et E_1 pour pH ≈ 5,53 : le dioxyde de tungstène en milieu neutre ou faiblement acide se dismute en tungstène et ion tungstate selon l'équation :

$$3\,WO_2\,(s) + 2\,H_2O \;=\; 2\,WO_4^{2-} + W\,(s) + 4\,H^+$$

ou $$3\,WO_2\,(s) + 4\,HO^- \;=\; 2\,WO_4^{2-} + W\,(s) + 2\,H_2O$$

Au-delà, il faut envisager le couple WO_4^{2-} / W (9). Le diagramme a alors l'aspect suivant :



Le caractère inoxydable du tungstène en milieu aqueux est d'origine cinétique.

13 **1)** H_3O^+/H_2 : $E = -\,0{,}06\,.\,\text{pH (V)}$

O_2/H_2O : $E = 1{,}23 - 0{,}06\,.\,\text{pH (V)}$

O_3/H_2O : $E = 1{,}50 - 0{,}06\,.\,\text{pH (V)}$

H_2O_2/H_2O : pH " pK_a : $E = 1{,}75 - 0{,}06\,.\,\text{pH (V)}$

pH ≥ pK_a : $E = 2{,}10 - 0{,}09\,.\,\text{pH (V)}$

2) et **3)** • $NiO_2(s)/Ni_2O_3(s)$:

$$2\,NiO_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \;=\; Ni_2O_3 + 3\,H_2O$$

$$E_{NiO_2/Ni_2O_3} = 1{,}44 - 0{,}06\,.\,\text{pH}$$

Quel que soit le pH, NiO_2 peut oxyder l'eau en dioxygène (mais pas en eau oxygénée ou en ozone) selon :

$$2\,NiO_2 \;=\; Ni_2O_3 + 1/2\,O_2$$

• $F_2(g)/F^-$: $F_2 + 2\,e^- \;=\; 2\,F^-$

$$E_{F_2/F^-} = 2{,}87 + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{p_{F_2}\,.\,c^{0\,2}}{p^0\,.\,[F^-]^2}.$$

Quel que soit le pH, F_2 peut oxyder l'eau en dioxygène, eau oxygénée ou ozone, avec acidification du milieu, selon :

$$F_2 + 3\,H_2O \;=\; 2\,H_3O^+ + 2\,F^- + 1/2\,O_2$$
$$F_2 + 4\,H_2O \;=\; 2\,H_3O^+ + 2\,F^- + H_2O_2$$
$$F_2 + 3\,H_2O \;=\; 2\,H_3O^+ + 2\,F^- + 1/3\,O_3$$

• $Na^+/Na(s)$: $Na^+ + e^- \;=\; Na$

$$E_{Na^+/Na} = -\,2{,}71 + 0{,}06\log\frac{[Na^+]}{c^0}.$$

Quel que soit le pH, Na peut réduire l'eau en dihydrogène, avec alcalinisation du milieu, selon :

$$Na(s) + H_2O \;=\; Na^+ + HO^- + 1/2\,H_2(g)$$

14 **1) a)** $ClO^- + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \;=\; Cl^- + 3\,H_2O$

$$E_{ClO^-/Cl^-} = 1{,}67 - 0{,}06\,.\,\text{pH} + 0{,}06\log\frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}.$$

L'équation de la droite frontière est 1,67 – 0,06.pH ; $E(ClO^-/Cl^-) > E(O_2/H_2O)$ donc les ions hypochlorite oxydent l'eau.

b) $ClO^- \;=\; Cl^- + 1/2\,O_2$ est l'équation de la réaction entre les ions hypochlorite et l'eau ; donc $\log K = (1{,}67 - 1{,}23)/0{,}03 = 14{,}67$! La réaction est quantitative.

2) a) L'ordre des potentiels est le même que celui des potentiels standard puisque le coefficient du pH est le même : seul CoO_2 est donc susceptible d'oxyder l'eau.
Si l'on considère que la solution est un mélange équimolaire d'ions ClO^- et d'ions Cl^-, elle peut oxyder successivement CoO en Co_3O_4, puis Co_3O_4 en Co_2O_3 et enfin Co_2O_3 en CoO_2. Celui-ci oxyde l'eau en dioxygène en redonnant Co_2O_3 ; ClO^- oxyde à nouveau Co_2O_3 en CoO_2 qui réagit à nouveau sur l'eau : si l'on admet que ce cycle de réactions est plus rapide que la réaction $ClO^- \;=\; Cl^- + 1/2\,O_2$, CoO_2 joue bien le rôle de catalyseur.

15 **1)** (I) : $V(OH)_2$; (II) : $V(OH)_3$; (III) : $VO(OH)_2$; (IV) : $VO_2(OH)$.

cf. le diagramme.

1 : VO_2^+ ; 2 : VO^{2+} ; 3 : V^{3+} ; 4 : V^{2+} ; 5 : V(cr) ; 6 : $VO_2(OH)(s)$; 7 : $VO(OH)_2(s)$; 8 : $V(OH)_3(s)$; 9 : $V(OH)_2(s)$.

• *A* appartient à la droite frontière séparant les domaines de VO_2^+ et VO^{2+}, conjugués selon :

$$VO_2^+ + 2\,H^+ + e^- \;=\; VO^{2+} + H_2O$$

$E = 1{,}00 - 0{,}12\,.\,\text{pH}$. $\text{pH}_A = 0{,}5$ donc $E_A = 0{,}94$ V.

• *AB* est la frontière séparant les domaines de $VO_2(OH)(s)$ et VO^{2+} ; la demi-équation électronique du couple est : $VO_2(OH)(s) + 3\,H^+ + e^- \;=\; VO^{2+} + 2\,H_2O$

$E - 0{,}94 = -\,0{,}18\,.\,(\text{pH} - 0{,}5)$.

$\text{pH}_B = 3{,}0$ donc $E_B = 0{,}49$ V.

• *C* appartient à la droite frontière séparant les domaines de VO^{2+} et V^{3+} conjugués selon :

$$VO^{2+} + 2\,H^+ + e^- \;=\; V^{3+} + H_2O$$

$E = 0{,}36 - 0{,}12\,.\,\text{pH (V)}$. $\text{pH}_C = 3$ donc $E_C = 0{,}0$ V.

• $E_D = E^0(V^{3+}/V^{2+}) = -\,0{,}25$ V.

• *DG* est la frontière séparant les domaines de $V(OH)_3(s)$ et V^{2+} ; la demi-équation électronique du couple est :

$$V(OH)_3(s) + 3\,H^+ + e^- \;=\; V^{2+} + 3\,H_2O\ ;$$

$E - (-\,0{,}25) = -\,0{,}18\,.\,(\text{pH} - 3)$.

$\text{pH}_G = 6{,}5$ donc $E_G = -\,0{,}88$ V.

BE : $VO_2(OH)(s) + H^+ + e^- \;=\; VO(OH)_2(s)$

Corrigé des exercices

CF : $VO(OH)_2(s) + H^+ + e^- \;=\; V(OH)_3(s)$
GI : $V(OH)_3(s) + H^+ + e^- \;=\; V(OH)_2(s) + H_2O$
HJ : $V(OH)_2(s) + 2\,H^+ + 2\,e^- \;=\; V(cr) + 2\,H_2O$

Toutes les demi-équations électroniques mettent en jeu un nombre d'ions H^+ égal à celui des e^- : leurs pentes sont toutes égales à 0,06 V.

2) a) • L'hydroxyde $VO_2(OH)$, rouge brique, précipite selon : $VO_2^+ + HO^- \;=\; VO_2(OH)(s)$

On calcule K_{sIV} à la limite de précipitation soit pH = 0,5 pour $[VO_2^+] = 0,1$ mol.L^{-1} :

$$K_{sIV} = \frac{[VO_2^+]\,.\,\omega}{c^{0^2}} = 10^{-1}.10^{-13,5} = 10^{-14,5} = 3,2.10^{-15}.$$

• De même, l'hydroxyde $VO(OH)_2$ précipite selon :

$$VO^{2+} + 2\,HO^- \;=\; VO(OH)_2(s)$$

On calcule K_{sIII} à la limite de précipitation soit pH = 3, pour $[VO^{2+}] = 0,1$ mol.L^{-1} :

$$K_{sIII} = \frac{[VO^{2+}]\,.\,\omega^2}{c^{0^3}} = 10^{-1}.10^{-22} = 10^{-23}.$$

• Pour $V^{3+} + 3\,HO^- \;=\; V(OH)_3(s)$

$$K_{sII} = \frac{[V^{3+}]\,.\,\omega^3}{c^{0^4}} = 10^{-1}.10^{-33} = 10^{-34}.$$

• Pour $V^{2+} + 2\,HO^- \;=\; V(OH)_2(s)$

$$K_{sI} = \frac{[V^{2+}]\,.\,\omega^2}{c^{0^3}} = 10^{-1}.10^{-15} = 10^{-16}.$$

b) À pH = 2,0, l'élévation progressive du potentiel d'une solution d'ions V^{2+} provoque leur transformation en ions V^{3+} pour $E = -\,0,25$ V ; l'apparition du précipité rouge brique de $VO_2(OH)$ a lieu au point d'intersection de AB avec la verticale d'abscisse pH = 2 soit pour $E = (0,94 - 0,18 \times (2 - 0,5)) = 0,67$ V.

3) (I) : $V(OH)_2$ donc (I') : V_2O ; (II) : $V(OH)_3$ donc (II') : V_2O_3 ; (III) : $VO(OH)_2$ donc (III') : V_2O_4 ; (IV) : $VO_2(OH)$ donc (IV') : V_2O_5 .

Pour étudier la stabilité de ces oxydes en présence d'eau, on reporte sur le diagramme les droites des couples $O_2(g)/H_2O$ et H_3O^+/H_2 : à l'exception de V_2O, tous ces oxydes ont un domaine d'existence commun avec l'eau et peuvent donc être stables en sa présence. Le seul dont le domaine d'existence soit entièrement contenu dans celui de l'eau est V_2O_4 : c'est donc l'oxyde *le plus stable, en présence d'eau*.

4) D'après le diagramme E-pH, le vanadium n'est pas un métal « noble », car son domaine d'existence est entièrement disjoint de celui de l'eau : en présence d'eau, il est oxydé. La quasi-absence de réaction du vanadium aussi bien vis-à-vis de l'eau que vis-à-vis de l'acide chlorhydrique dilué ne peut donc être que d'origine cinétique : la réaction de réduction de l'eau ou des ions hydronium est très lente. Il est également possible que les oxydes ou hydroxydes, qui se forment dès que le pH est supérieur à 3, forment une couche adhérente et compacte qui protège le métal contre une oxydation en profondeur : c'est le *phénomène de passivité* (*cf.* chapitre suivant).

5) L'hydroxyde $V(OH)_2(s)$ réagit directement sur l'eau, car son domaine d'existence est entièrement disjoint de celui de l'eau. La réaction a pour bilan :

$$V(OH)_2(s) + H_2O \;=\; V(OH)_3(s) + 1/2\,H_2(g)$$

Cet hydroxyde ne peut donc pas exister dans la nature (sauf s'il existe un blocage cinétique).

16 **1) a)** $pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,3$; selon la valeur de pH par rapport à pK_a , l'espèce majoritaire de l'azote (III) est HNO_2 ou NO_2^- .

b) (1) $NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \;=\; HNO_2 + H_2O$
(2) $HNO_2 + H^+ + e^- \;=\; NO + H_2O$

c) $$E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2}\log\left(\frac{[NO_3^-]}{[HNO_2]}\cdot\frac{h^3}{c^{0^3}}\right)$$

$$E_2 = 0,99 + 0,059\log\left(\frac{[HNO_2]}{c^0}\cdot\frac{h}{c^0}\cdot\frac{p^0}{p_{NO}}\right)$$

(D_1) : $E_1^* = E_1^0 - 0,0885\,.\,pH$;
(D_2) : $E_2^* = E_2^0 - 0,059\,.\,pH$;
$A(-\,1,69\,;\,1,09\text{ V})$.

d) et **e)** Les domaines de prédominance de HNO_2 sont disjoints dans l'intervalle de pH (pH_A ; pK_a) : HNO_2 est instable thermodynamiquement et tend à se dismuter en NO et NO_3^- .

2) Pour pH > 3,3, l'espèce majoritaire de l'azote (III) est NO_2^- : $[HNO_2] = \dfrac{[NO_2^-]}{K_a}\cdot\dfrac{h}{c^0}$; on reporte dans les expressions précédentes et prenant :

$$[HNO_2] = C_{tra} = 1\text{ mol.L}^{-1}.$$

(1') $NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \;=\; NO_2^- + H_2O$

$$E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2}\log\left(K_a\cdot\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]}\cdot\frac{h^2}{c^{0^2}}\right)$$

(2') $NO_2^- + 2\,H^+ + e^- \;=\; NO + H_2O$

$$E_2 = 0,99 + 0,059\log\left(\frac{[NO_2^-]}{K_a\,.\,c^0}\cdot\frac{h^2}{c^{0^2}}\cdot\frac{p^0}{p_{NO}}\right)$$

(D'_1) : $E_1^* = E_1^0 - 0,059\,.\,pH - 0,059\,.\,pK_a/2 = 0,842 - 0,059\,.\,pH$ (V)
(D'_2) : $E_2^* = E_2^0 - 0,118\,.\,pH + 0,059\,.\,pK_a = 1,185 - 0,118\,.\,pH$ (V)

Soit B le point d'intersection de (D'_1) et (D'_2) : $B(5,80\,;\,0,500\text{ V})$.

3) Entre pH_A et pH_B , l'azote (III) ne possède pas de domaine de prédominance : HNO_2 et NO_2^- sont instables thermodynamiquement et tendent à se dismuter en NO et NO_3^- : il faut donc étudier le couple (3) NO_3^-/NO dans cet intervalle.

(3) NO_3^-/NO

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \;=\; NO + 2\,H_2O$$

calcul de E_3^0 : $E_3^0 = (2\,.\,E_1^0 + E_2^0)/3 = 0,957$ V ;

$$E_{NO_3^-/NO} = 0,957 + \frac{0,059}{3}\log\left(\frac{[NO_3^-]\,.\,h^4}{c^{0^5}}\cdot\frac{p^0}{p_{NO}}\right)$$

(D_3) : $E_3^* = E_3^0 - 0,0787\,.\,pH$.

Remarque : (D_3) n'est autre que le segment AB.

4) a) Le domaine de pH accessible pratiquement va de – 1 à 15, ce qui correspond à des solutions d'acide fort ou de base forte de concentration supérieure à 10 mol.L^{-1}.

b) Pour une solution d'acide nitrique, même diluée, le pH est inférieur à 4 ; traçons sur le diagramme la droite représentant le potentiel standard apparent du couple Cu^{2+}/Cu : c'est l'horizontale d'ordonnée 0,34 V.

Le diagramme montre que le domaine d'existence du métal cuivre est entièrement disjoint de celui de l'ion nitrate : en présence d'ions nitrate et hydronium, il est oxydé selon :

$$2\,NO_3^- + 8\,H_3O^+ + 3\,Cu \;=\; 2\,NO(g) + 12\,H_2O + 3\,Cu^{2+}$$

Au contact du dioxygène de l'air, NO s'oxyde instantanément en dioxyde d'azote NO_2 qui donne des vapeurs rousses.

Remarque : Pour pH < pH_B = 5,8 , l'acide nitreux ou l'ion nitrite se dismutent ; la réduction de l'acide nitrique par le métal cuivre ne peut donc conduire qu'à NO.

c) Dès que le pH est inférieur à pH_B = 5,8 , l'ion nitrite se dismute selon :

$$3\,NO_2^- + 2\,H_3O^+ \;=\; 2\,NO(g) + 3\,H_2O + NO_3^-$$

On observe l'apparition de vapeurs rousses de NO_2 , résultant de l'oxydation du NO formé par la dismutation.

17 **1)** Ammoniac: n.o.(N) = – III ;
hydrazine N_2H_4 : n.o.(N) = – II.
NH_3 est un réducteur ; N_2H_4 est un ampholyte rédox.

2) a), b) et **c)** • pH < 0,3 : $N_2H_6^{2+}$;

$$N_2H_6^{2+} \;=\; N_2 + 6\,H^+ + 4\,e^-$$

$$E_{N(0)/N(-II)} = E^0_{N_2/N_2H_6^{2+}} - 0,09\,.\,pH + 0,015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\cdot\frac{c^0}{[N_2H_6^{2+}]}\right).$$

• 0,3 < pH < 7,9 : $N_2H_5^+$;
$N_2H_5^+ \;=\; N_2 + 5\,H^+ + 4\,e^-$

$$E_{N(0)/N(-II)} = -\,0,20 - 0,0075\,.\,pH + 0,015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\cdot\frac{c^0}{[N_2H_5^+]}\right).$$

• pH > 7,9 : N_2H_4 ; $N_2H_4 \;=\; N_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

$$E_{N(0)/N(-II)} = E^0_{N_2/N_2H_4} - 0,06\,.\,pH + 0,015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\cdot\frac{c^0}{[N_2H_4]}\right).$$

Les potentiels standard des couples manquants sont déterminés par continuité.

• 0,3 < pH < 7,9 $N_2H_5^+ \;=\; N_2 + 5\,H^+ + 4\,e^-$
$E^*_{N(0)/N(-II)} = -\,0,20 + 0,075\,.\,pH.$
• pH < 0,3 $N_2H_6^{2+} \;=\; N_2 + 6\,H^+ + 4\,e^-$
$E^*_{N(0)/N(-II)} = -\,0,195 - 0,09\,.\,pH.$
• pH > 7,9 $N_2H_4 \;=\; N_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$
$E^*_{N(0)/N(-II)} = -\,0,318 - 0,06\,.\,pH.$

3) a) et **b)** Un comburant est un oxydant ; un combustible est un réducteur. Donc O_2 est réduit et l'électrode à oxygène est le pôle positif de la pile ; N_2H_4 est oxydé

Corrigé des exercices

et l'électrode à hydrazine est le pôle négatif. La chaîne de conducteurs est donc :

⊖ $Pt \mid N_2(g) \mid N_2H_4 \mid K^+, HO^- \mid O_2(g) \mid Pt$ ⊕

La potasse concentrée augmente la conductivité du milieu et diminue la résistance interne de la pile. De plus, le diagramme montre que la f.é.m. est maximale en milieu basique (pH > 8).

c) Pôle positif : $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$

Pôle négatif : $N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

Bilan : $N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$

À pH > 8, $e = 1{,}23 - (-0{,}32) = 1{,}55$ V.

$\Delta_rG = \Delta_rG^0 = -4\,.\,\mathcal{F}\,.\,e^0 = -598{,}3\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

d) $\Delta_rH \approx \Delta_rH^0 = 2\,.\,\Delta_fH^0(H_2O, l) - \Delta_fH^0(N_2H_4, l) = -622{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\eta = \Delta_rG / \Delta_rH = 0{,}96$.

Cette valeur montre bien l'efficacité d'une pile à combustible pour la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

e) L'énergie électrique fournie par un générateur électrochimique est reliée à la charge débitée par :

$$W = e\,.\,I\,.\,\Delta t = e\,.\,\Delta q = -4\,.\,\mathcal{F}\,.\,e\,.\,\Delta\xi\,.$$

Les quantités initiales minimales de réactifs sont telles que : $n_{in}(N_2H_4) = n_{in}(O_2) = \Delta\xi$.

D'où $\Delta\xi = 90{,}26$ mol. Cette quantité d'hydrazine occupe un volume $V(N_2H_4) = \Delta\xi\,.\,\dfrac{M_{N_2H_4}}{\rho_{N_2H_4}} = 2{,}86$ L.

La même quantité de dioxygène occupe, dans les conditions de stockage :

$$V(O_2, g) = \Delta\xi\,.\,\frac{R\,.\,T}{p} = 14{,}9\ \text{L}.$$

18 **1) a)** $Hg(SCN)_2$: thiocyanate de mercure (II) ;
$Hg(SCN)_4^{2-}$: ion tétrathiocyanatomercurate (II).

b) $\beta_2 = \dfrac{[Hg(SCN)_2]\,.\,c^{0\,2}}{[Hg^{2+}]\,.\,[(SCN)^-]^2}$; $\beta_4 = \dfrac{[Hg(SCN)_4^{2-}]\,.\,c^{0\,4}}{[Hg^{2+}]\,.\,[(SCN)^-]^4}$.

D'après β_2 et β_4 :

$$pSCN = 1/2 \log \beta_2 + 1/2 \log \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg(SCN)_2]}\ ;$$

$$pSCN = 1/2 \log \frac{\beta_4}{\beta_2} + 1/2 \log \frac{[Hg(SCN)_2]}{[Hg(SCN)_4^{2-}]}\,.$$

Numériquement :

$$pSCN = 8{,}45 + 1/2 \log \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg(SCN)_2]}\ ;$$

$$pSCN = 2{,}4 + 1/2 \log \frac{[Hg(SCN)_2]}{[Hg(SCN)_4^{2-}]}\,.$$

pSCN < 2,4 : $Hg(SCN)_4^{2-}$;

2,4 < pSCN < 8,45 : $Hg(SCN)_2$;

8,45 < pSCN : Hg^{2+}.

c) Avant toute réaction, les concentrations dans le mélange sont :

$[Hg^{2+}]_{in} = 0{,}025\ \text{mol.L}^{-1}$;

$[SCN^-]_{in} = 0{,}500\ \text{mol.L}^{-1}$

Le réactif limitant est l'ion mercure (II) et, comme les ions thiocyanate sont en fort excès, on peut supposer qu'il existe essentiellement sous la forme $Hg(SCN)_4^{2-}$.

Alors :

$[Hg(SCN)_4^{2-}] = [Hg^{2+}]_{in} = 0{,}025\ \text{mol.L}^{-1}$;

$[SCN^-] = [SCN^-]_{in} - 4\,.\,[Hg^{2+}]_{in} = 0{,}400\ \text{mol.L}^{-1}$;

$[Hg(SCN)_2] = 2{,}5\,.\,10^{-6}\ \text{mol.L}^{-1}$;

$[Hg^{2+}] = 1{,}95\,.\,10^{-22}\ \text{mol.L}^{-1}$

2) a) $K_s = 10^{-19{,}7} = [Hg_2^{2+}]\,.\,[SCN^-]^2$;

à la limite de précipitation :

$[Hg_2^{2+}] = 1{,}0\ \text{mol.L}^{-1}$ donc $pSCN = pK_s/2 = 9{,}85$.

b) Le domaine de stabilité du précipité de $Hg_2(SCN)_2$ correspond à pSCN < 9,85.

3) a) Pour identifier les différentes espèces, il suffit de considérer la zone où pSCN est très grand, c'est-à-dire $[SCN^-]$ très faible ; la complexation et la précipitation sont alors négligeables : *F* : Hg en phase liquide pure ; *D* : Hg_2^{2+} ; *C* : Hg^{2+}.

B : $Hg(SCN)_2$; *A* : $Hg(SCN)_4^{2-}$; *E* : $Hg_2(SCN)_2$ espèce solide.

b) Pour le couple rédox correspondant à la demi-réaction électronique :

$$\alpha\ Ox + n\ e^- + m\ SCN^- = \beta\ Red$$

la formule de Nernst, avec $a_{Ox} = a_{Red} = 1$, peut s'écrire :

$$E = E^0 - \frac{m\,.\,0{,}06}{n}\,.\,pSCN = E^0 + \sigma.pSCN$$

(1) $Hg_2^{2+} + 2\,e^- = 2\,Hg(\ell)$ $m = 0$; $n = 2$; $\sigma = 0$.

(2) $2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$ $m = 0$; $n = 2$; $\sigma = 0$.

(3) $Hg_2(SCN)_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(\ell) + 2\,SCN^-$ $m = -2$; $n = 2$; $\sigma = 0{,}06$.

(4) $2\,Hg(SCN)_2 + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2(SCN)_2 + 2\,SCN^-$ $m = -2$; $n = 2$; $\sigma = 0{,}06$.

(5) $2\,Hg^{2+} + 2\,SCN^- + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2(SCN)_2$ $m = 2$; $n = 2$; $\sigma = -0{,}06$.

(6) $2\,Hg(SCN)_4^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2(SCN)_2 + 6\,SCN^-$ $m = -6$; $n = 2$; $\sigma = 0{,}18$.

(7) $Hg(SCN)_4^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow Hg(\ell) + 4\,SCN^-$ $m = -4$; $n = 2$; $\sigma = 0{,}12$.

4) a) $Hg_2(SCN)_2(s) + 2\,SCN^- = Hg(\ell) + Hg(SCN)_4^{2-}$.

b) À l'intersection de (3), (6) et (7), les trois espèces sont à l'équilibre et pSCN = 0 donc $[SCN^-] = 1{,}0\ \text{mol.L}^{-1}$.

La concentration de tracé étant de $1\ \text{mol.L}^{-1}$:

$[Hg(SCN)_4^{2-}] = 1\ \text{mol.L}^{-1}$. Or $K = \dfrac{[Hg(SCN)_4^{2-}]\,.\,c^0}{[(SCN)^-]^2}$.

Donc $K = 1$.

c) La dissolution totale du thiocyanate mercureux fournit : $[Hg(SCN)_4^{2-}] = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$.

$[SCN^-]$ se déduit de *K* : $[SCN^-] = 0{,}316\ \text{mol.L}^{-1}$;

$n(KSCN) = ([SCN^-] + 2\,.\,[Hg(SCN)_4^{2-}])\,.\,V = 51{,}6$ mmol.

Le couple mis en jeu est le couple Hg(II)/Hg dont le potentiel standard est $(0{,}80 + 0{,}91)/2 = 0{,}855$ V.

$$Hg^{2+} + 2\,e^- = Hg(\ell)$$

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = 0{,}855 + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]}{c^0}\,.$$

$[Hg^{2+}]$ est fixé par β_4 selon :

$$[Hg^{2+}] = \frac{[Hg(SCN)_4^{2-}]\,.\,c^{0\,4}}{\beta_4\,.\,[(SCN)^-]^4} = 2\,.\,10^{-21}\ \text{mol.L}^{-1}.$$

D'où $E = 0{,}234$ V.

19 **A) 1) a)** ① est le domaine d'*existence* de Mn (s) ; ② est le domaine de *prédominance* de Mn^{2+}, ③ correspond au domaine de *prédominance* de la forme dissoute Mn^{3+}.

• La frontière ③ / ⑤ est une verticale d'équation pH ≈ 2,8 : ⑤ est donc le domaine d'*existence* de l'hydroxyde conjugué de Mn^{3+}, $Mn(OH)_3$.

• La frontière ② / ④ est une verticale d'équation pH ≈ 8,7 : ④ est donc le domaine d'*existence* de l'hydroxyde conjugué de Mn^{2+}, $Mn(OH)_2$.

b) À la limite de précipitation de $Mn(OH)_2$: $pH_1 = 8{,}65$.

c) À la limite de précipitation de $Mn(OH)_3$: $pH_2 = 2{,}77$.

d) D'après la formule (**7.6**), la pente σ du segment-frontière entre les espèces du couple de demi-équation :

♦ *AB*, frontière entre les domaines de $Mn(OH)_3$ et Mn^{2+} : $\sigma_{AB} = -0{,}18$ V

♦ *BC*, frontière entre les domaines de $Mn(OH)_3$ et $Mn(OH)_2$: $\sigma_{BC} = -0{,}06$ V.

(a) : $E(O_2 / H_2O) = 1{,}23 - 0{,}06$ pH (V)

(b) : $E(I_2 / I^-) = E^0(I_2 / I^-) = 0{,}62$ V

B) 1) a) $Mn^{2+} + 2\,HO^- = Mn(OH)_2\,(s)$

b) $O_2 + 2\,H_2O + 4\,Mn(OH)_2\,(s) = 4\,Mn(OH)_3\,(s)$

c) D'après le diagramme, jusqu'à un pH voisin de 6,5, O_2 et Mn^{2+} ont un domaine commun : la réaction entre ces deux espèces sera peu avancée. Au-delà de ce pH, O_2 et $Mn(OH)_2$ ont des domaines disjoints : la réaction entre ces deux espèces sera très avancée. Au-delà de pH = 8,8, l'écart entre la droite (a) et le segment *BC* devient maximal et reste constant : l'avancement de la réaction devient indépendant du pH (*cf.* l'équation du **B) 1) b)**)

2) Équation de l'action de l'acide :

$$Mn(OH)_3\,(s) + 3\,H^+ = Mn^{3+} + 3\,H_2O$$

Équation de l'action des ions I^- :

$$2\,I^- + 2\,Mn^{3+} = I_2 + 2\,Mn^{2+}$$

D'après le diagramme, au-dessus de pH ≈ 7,7, les domaines de $Mn(OH)_3$ (s) et I^- ont une partie commune : il faut donc opérer à pH inférieur.

En dessous de pH = 2,8, l'écart entre la droite (b) et le segment horizontal passant par *A* devient maximal et reste constant : l'avancement de la réaction devient indépendant du pH (*cf.* l'équation ci-dessus).

La couleur de la solution est brun-jaune, due à la présence des molécules I_2 (ou plus exactement d'ions triiodure I_3^-) en solution aqueuse.

3) a) Demi-équations rédox :

(1) $I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$

(2) $S_4O_6^{2-} + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}$

Corrigé des exercices

La réaction de dosage a pour équation :

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

$K^0 = 1.10^{18}$. Réaction quantitative, ce qui est nécessaire pour une réaction de dosage.

b) La seule espèce colorée est le diiode qui colore en brun ou jaune la solution : la disparition de la couleur jaune des molécules I_2 signale donc le point d'équivalence.
Pour repérer l'équivalence avec plus de précision, on ajoute, un peu avant l'équivalence, quelques cristaux de thiodène qui, en présence de I_2, donnent une couleur bleu violet à la solution. Dans ces conditions, l'équivalence est signalée par la disparition de la couleur bleue.

4) D'après la succession des opérations, on assiste à des transformations quantitatives qui conduisent aux relations suivantes :

$$1\,O_2\,(aq) \longleftrightarrow 4\,Mn(OH)_3 \longleftrightarrow 4\,Mn^{3+} \longleftrightarrow 2\,I_2\,(aq) \longleftrightarrow 4\,S_2O_3^{2-}$$

Donc $n_{in}(O_2) = n_{éq}(S_2O_3^{2-})\,/4$ soit :

$$c(O_2).50 = 0{,}05.V_e\,/4$$

Pour $V_e = 5{,}0$ mL : $c(O_2) = 1{,}25$ mmol.L^{-1}

1 L d'eau dissout 30 mL de dioxygène (volume mesuré à 20 °C sous 101,3 kPa).

5) Non, il suffit que $MnCl_2$ et KI ne soient pas les « réactifs limitants » des réactions.

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,Mn(OH)_2\,(s) = 4\,Mn(OH)_3\,(s)$$

Il faut que $n_{in}(Mn^{2+}) \geq 4\,n_{in}(O_2) = 7{,}5.10^{-4}$ mol pour 150 mL ; soit $m_{in}(MnCl_2) \geq 0{,}094$ g.

$$2\,I^- + 2\,Mn^{3+} = I_2 + 2\,Mn^{2+}$$

$n_{in}(I^-) \geq 4\,n_{in}(O_2) = 7{,}5.10^{-4}$ mol pour 150 mL ; soit $m_{in}(KI) \geq 0{,}124$ g.
3 g de $MnCl_2$ et 4 g de KI sont donc suffisants.

Chapitre 8

1 **1)** $I > 0$: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

$I < 0$: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

2) L'oxydation du métal de l'électrode est très rapide ; la réduction de l'ion Cu^{2+} est plus lente, car la courbe est pratiquement tangente à l'axe horizontal au point d'abscisse E ; pour une valeur de $I (>0)$ donnée, $\eta_a(I)$ est inférieure à $-\eta_c(-I)$: cette différence est principalement due à la lenteur du processus de cristallisation.

3) Si l'on augmente la tension, le phénomène de saturation apparaît lorsque la vitesse de la réaction électrochimique devient si grande que la vitesse du processus global passe sous le contrôle du transfert de matière (diffusion) : seule la réduction nécessite le transport des ions Cu^{2+} et peut donc être limitée par la diffusion (courbe où $I < 0$).



2 **1) a)** *Solution de sulfate de zinc*

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle d'anode, trois oxydations peuvent avoir lieu :

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \qquad E^{*0} = 0{,}93 \text{ V à pH} = 5$$

$$2\,SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \qquad E^{*0} = 2{,}08 \text{ V}$$

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \qquad E = -0{,}79 \text{ V.}$$

Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle de l'électrode de zinc.

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle de cathode, la réduction des ions H_3O^+ et celle des ions zinc peuvent avoir lieu :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^{*0} = -0{,}30 \text{ V à pH} = 5$$

$$Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn \qquad E^0 = -0{,}79 \text{ V.}$$

Du seul point de vue thermodynamique, la réduction la plus facile à réaliser est celle des ions hydronium H_3O^+.

b) *Solution de sulfate de sodium*

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle d'anode, la situation est la même qu'au **a)**.

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle de cathode, seule la réduction des ions hydronium en dihydrogène peut avoir lieu.

2) • L'oxydation de l'électrode de zinc est la plus facile, mais aussi la plus rapide à réaliser, car la surtension à vide est pratiquement nulle : donc, quand l'électrode de zinc joue le rôle d'anode, la réaction électrochimique observée est la même en **a)** et **b)** :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$$

• Quand l'électrode de zinc joue le rôle de cathode :
Pour la solution **b)**, on observe la seule réduction possible, celle des ions hydronium en dihydrogène, mais on remarque une très forte surtension cathodique : le dégagement de H_2 est très lent sur une surface de zinc pur.
Pour la solution **a)**, aucune surtension à vide n'entrave la réduction des ions Zn^{2+} qui commence dès que V_c devient inférieur à – 0,79 V, alors que le dégagement de H_2 est encore négligeable sur la surface de zinc pur ; la réaction observée est sous contrôle cinétique : la réduction des ions Zn^{2+} n'est pas la plus facile thermodynamiquement (c'est-à-dire celle de l'oxydant le plus fort), mais la plus rapide.

3) Si l'on augmente la tension, un palier de diffusion apparaît pour la réduction des ions Zn^{2+}.

3 **1)** • L'anode de plomb peut être le siège de quatre oxydations : celle des ions SO_4^{2-} en ions peroxodisulfate, $S_2O_8^{2-}$, celle des molécules d'eau et celles du métal plomb de l'électrode soit en Pb^{2+} soit en dioxyde de plomb PbO_2 selon :

$$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2\,e^- \qquad E^0 = -0{,}13 \text{ V}$$

$$Pb + 6\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- \qquad E^0 = 0{,}63 \text{ V}$$

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \qquad E^0 = 1{,}23 \text{ V}$$

$$2\,HSO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \qquad E^0 = 2{,}08 \text{ V.}$$

Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation la plus facile à réaliser est celle du métal plomb.

• Quand l'électrode de plomb joue le rôle de cathode, seule la réduction des ions hydronium en dihydrogène peut avoir lieu :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0{,}00 \text{ V.}$$

2) (a) réduction des ions hydronium en dihydrogène :
$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0{,}00$ V
(b) blocage cinétique de (a)
(c) corrosion de l'électrode selon :
$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2\,e^- \qquad E^0 = -0{,}13$ V
(d) formation d'un film d'oxyde de plomb :
$Pb + 6\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- \quad E^0 = 0{,}63$ V
(e) passivation par le film de PbO_2
(f) oxydation de l'eau :
$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \quad E^0 = 1{,}23$ V.

3) Bien que le plomb ne soit pas un métal noble ($E^0(Pb^{2+}/Pb) < 0$), une électrode de plomb cesse d'être corrodée dès que son potentiel est supérieur à 1 V : elle constitue alors une anode *inattaquable* grâce à la *passivation* du métal réalisée par le film de PbO_2.

4) À pH = 0 et en admettant que les dégagements gazeux se fassent sous $p \approx p_{atm} = p^0$:

$$E(H_3O^+/H_2) = 0 \text{ V} \; ; \; E(O_2/H_2O) = 1{,}23 \text{ V}$$

• H_2 commence à se dégager pour $V < -0{,}8$ V :

$$\eta_{0c} = (-0{,}8) - E(H_3O^+/H_2) = -0{,}8 \text{ V.}$$

• O_2 commence à se dégager pour $V > 1{,}9$ V :

$$\eta_{0a} = (1{,}9) - E(O_2/H_2O) \approx 0{,}7 \text{ V.}$$

Les surtensions augmentent en valeur absolue quand I croît.

4 **1) a)** Dans la solution d'acide sulfurique, deux oxydations anodiques peuvent avoir lieu :

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \qquad E^0 = 1{,}23 \text{ V}$$

$$2\,HSO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \qquad E^0 = 2{,}08 \text{ V.}$$

b) Dans la solution d'acide chlorhydrique, deux oxydations anodiques peuvent avoir lieu :

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \qquad E^0 = 1{,}23 \text{ V}$$

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad E^0 = 1{,}36 \text{ V.}$$

Dans les deux cas, l'oxydation de l'eau est, du seul point de vue thermodynamique, la plus facile à réaliser.

2) • **a)** Dans la solution d'acide sulfurique, et pour les conditions de V et j utilisées, seule se produit l'oxydation de l'eau ; on lit alors $\eta_{0a} \approx 0{,}6$ V pour $H_2O \longrightarrow O_2$.

b) Dans la solution d'acide chlorhydrique, les deux oxydations peuvent se dérouler, mais, d'après les résultats du **2)a)**, le courant obtenu à partir de 1,45 V ne peut être dû qu'à l'oxydation des ions chlorure ; donc $\eta_{0a} \approx 0{,}1$ V pour $Cl^- \longrightarrow Cl_2$.

• Dans tous les cas, η_a croît quand I croît. En revanche, quand le transfert de matière devient le processus limitant, I devient indépendant de η_a : c'est ce qui est observé pour la réaction $Cl^- \longrightarrow Cl_2$ au-dessus de 1,7 V environ. En revanche, le transfert de matière ne peut pas devenir limitant pour l'oxydation du solvant.

Corrigé des exercices

3) I est la somme des courants et il en est de même pour j (sur une électrode donnée).

5 **1)** $Cu^{2+} + Fe \;=\; Cu + Fe^{2+}$

$$\log K^0 = \frac{2\,.\,(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Fe^{2+}/Fe})}{0{,}06} = \frac{1{,}56}{0{,}06}\text{, soit } K^0 \approx 1\,.\,10^{26}.$$

La réaction est donc quantitative.

2) $m(Fe) = m(Cu)\,.\,\dfrac{M_{Fe}}{M_{Cu}} = 879 \text{ g} \approx 0{,}88 \text{ kg}.$

3) $[Cu^{2+}]_{in} = 0{,}157 \text{ mol}\,.\,L^{-1}$; couple (1) : Cu^{2+}/Cu ; couple (2) : Fe^{2+}/Fe.

• Après réduction de 1 % des ions cuivre (II) :

$E_1 = 0{,}32$ V ; $E_2 = -0{,}52$ V .

• Après réduction de 99 % des ions cuivre (II) :

$E_1 = 0{,}26$ V ; $E_2 = -0{,}46$ V .

4) • Le fer et l'eau à pH = 3 n'ayant pas de domaine commun, une part de fer est oxydée par les ions H_3O^+ :

$$2\,H_3O^+ + Fe \;=\; H_2(g) + 2\,H_2O + Fe^{2+}$$

• L'aération de la solution permet l'intervention du couple O_2/H_2O : O_2 et l'ion Fe^{2+} n'ayant pas de domaine commun, O_2 oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+}. Le métal cuivre et l'ion Fe^{3+} n'ayant pas de domaine commun, l'ion Fe^{3+} oxyde le cuivre en Cu^{2+} :

$$1/2\,O_2 + 2\,H_3O^+ + Fe^{2+} \;=\; 3\,H_2O + Fe^{3+}$$

puis : $\quad 2\,Fe^{3+} + Cu \;=\; Cu^{2+} + 2\,Fe^{2+}$

6 **1)** et **2)** • À l'électrode de cuivre qui joue le rôle d'anode, trois oxydations peuvent avoir lieu, selon les demi-équations :

$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \qquad E^{*0} = 0{,}93$ V à pH = 5

$2\,SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \qquad E^{*0} = 2{,}01$ V

$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^- \qquad E = 0{,}34$ V .

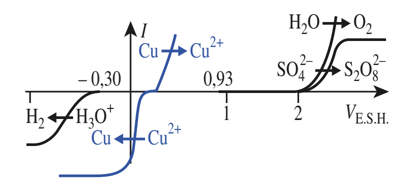
• Quand l'électrode de cuivre joue le rôle de cathode, deux réductions peuvent avoir lieu :

$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^{*0} = -0{,}30$ V à pH = 5

$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu \qquad E = 0{,}34$ V.

• Du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles à réaliser sont l'oxydation de l'électrode de cuivre et la réduction des ions cuivre (II).

3) D'après les courbes $I = f(V)$, l'oxydation de l'électrode de cuivre et la réduction des ions cuivre (II) sont également les plus rapides : l'électrolyse commence dès que $V_a - V_c$ est positif. Globalement, $[Cu^{2+}]$ reste constant dans la solution.



7 **1)** $2\,Al(s) + 9\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3(s) + 6\,H_3O^+ + 6\,e^-$

2) $e = \dfrac{j\,.\,\Delta t}{6\,.\,\mathcal{F}}\,.\,\dfrac{M_{Al_2O_3}}{\rho(Al_2O_3)} = 3{,}3\ \mu$m.

3) L'épaisseur théorique attendue est :

$$e' = 4{,}5\,.\,e = 15\ \mu\text{m} < e_{\text{réel}}.$$

Une part du courant est consommée par la réaction concurrente d'oxydation de l'eau selon :

$$3\,H_2O \longrightarrow 1/2\,O_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^-$$

8 **1) a)** • À l'électrode de cuivre impur qui joue le rôle d'anode, cinq oxydations peuvent avoir lieu : celle des ions sulfate SO_4^{2-} en ions peroxodisulfate, $S_2O_8^{2-}$, celle des molécules d'eau et celles des métaux de l'électrode, argent, cuivre et nickel :

$2\,HSO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \qquad E^0 = 2{,}08$ V

$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \qquad E^0 = 1{,}23$ V

$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^- \qquad E^0 = 0{,}80$ V

$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^- \qquad E^0 = 0{,}34$ V

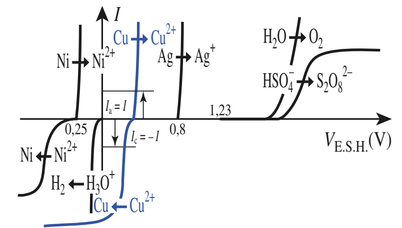
$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2\,e^- \qquad E^0 = -0{,}25$ V.

• À l'électrode de cuivre pur qui joue le rôle de cathode, deux réductions peuvent initialement avoir lieu :

$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0{,}0$ V

$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu \qquad E^0 = 0{,}34$ V.

b) Les surtensions anodiques sont négligeables pour l'oxydation des métaux de l'anode ; celle pour l'oxydation de l'eau est de l'ordre de 0,5 V. La surtension cathodique pour la réduction des ions cuivre est négligeable, celle pour l'obtention de dihydrogène est de l'ordre de – 0,10 V.



2) La valeur *théorique* minimale de $(V_a - V_c)$ pour que I soit non nul est : $(E(Cu^{2+}/Cu) - E(Cu^{2+}/Cu)) = 0$. Le diagramme $I(V)$ montre que, dès que $(V_a - V_c)$ est différent de zéro, deux réactions électrochimiques peuvent effectivement se dérouler :

à l'anode, oxydation de l'électrode selon :

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

à la cathode, réduction des ions cuivre (II) selon :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$

Globalement, $[Cu^{2+}]$ demeure constante.

3) On suppose qu'au cours de cette opération, V_a reste inférieur à 0,8 V et V_c supérieur à zéro : dans ces conditions, le nickel est oxydé en même temps que le cuivre, tandis que l'argent reste sous forme métallique et tombe au fond de la cuve quand l'anode de cuivre impur se désagrège. Les autres réactions électrochimiques ne sont pas possibles dans les conditions de potentiel choisies. Seul se dépose à la cathode le cuivre métal qui se trouve ainsi séparé des impuretés nickel et argent.

4) Pour $j = 210\ A\,.\,m^{-2}$:

$$(V_a - V_c) = \eta_a(I) - \eta_c(I) + R\,.\,I = 0{,}25 \text{ V}$$

Pendant la durée Δt, l'électrolyseur reçoit l'énergie électrique W et produit la masse de cuivre $m(Cu)$.

$$W = (V_a - V_c)\,.\,I\,.\,\Delta t$$

$$m(Cu) = \rho_F\,.\,\frac{I\,.\,\Delta t}{2\,.\,\mathcal{F}}\,.\,M_{Cu}$$

La consommation massique d'énergie est le rapport $W/m(Cu)$:

$$\frac{2\,.\,\mathcal{F}\,.\,(V_a - V_c)}{\rho_F\,.\,M_{Cu}} = 0{,}80 \text{ MJ}\,.\,\text{kg}^{-1} = 0{,}22 \text{ kWh}\,.\,\text{kg}^{-1}$$

La consommation massique d'énergie est dix fois plus faible pour le raffinage du cuivre que pour sa préparation *(cf. exercice* 10).

9 **1)** Le déplacement des porteurs de charge sous l'influence du champ électrique régnant dans la solution constitue le courant de migration : Cr^{3+} et H_3O^+ migrent vers la cathode (connectée au pôle négatif du générateur), les ions sulfate et dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ vers l'anode (connectée au pôle positif du générateur).

2) L'oxydation est toujours anodique :

$$2\,Cr^{3+} + 21\,H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14\,H_3O^+ + 6\,e^-$$

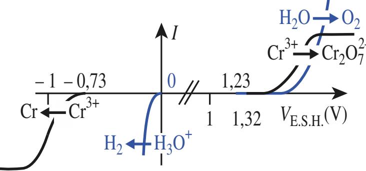
l'oxydation de l'eau en dioxygène et celle des ions sulfate en ions peroxodisulfate sont envisageables : la première est ralentie par une forte surtension ; la seconde nécessite des potentiels nettement plus élevés ($S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$: $E^0 = 2{,}08$ V).

3) et **4)** • L'utilisation de solutions concentrées en Cr^{3+} diminue le potentiel d'équilibre du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et favorise donc la réaction d'oxydation du Cr^{3+} par rapport à celle de l'eau.

• L'agitation du bain correspond à un courant de convection qui permet de maintenir, malgré le phénomène de migration, une concentration importante en Cr^{3+} au voisinage de l'anode.

5) À la cathode, trois réactions sont en compétition : la réduction de H_3O^+ en $H_2(g)$; celle de $Cr_2O_7^{2-}$ en Cr^{3+} ; celle de Cr^{3+} en Cr. On observe donc :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,H_2O$$



10 **1)** • Quand l'électrode de cuivre joue le rôle d'anode, la réaction électrochimique est la même dans les deux solutions : c'est l'oxydation du métal cuivre de l'électrode selon :

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

Corrigé des exercices

• Quand l'électrode de cuivre joue le rôle de cathode, deux réductions peuvent avoir lieu :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0{,}0\text{ V}$$

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu \qquad E^0 = 0{,}34\text{ V.}$$

Courbe **a)** : dans la solution d'H_2SO_4, seule la réduction des ions H_3O^+ peut intervenir puisqu'il n'y a pas d'ions Cu^{2+}.

Courbe **b)** : dans la solution de sulfate de cuivre, la réduction des ions H_3O^+ ne peut intervenir que pour V_c inférieur à E^{*0} du couple H_3O^+/H_2. Or, à pH ≈ 5, pH approximatif d'une solution molaire de sulfate de cuivre $E^*0(H_3O^+/H_2) = -0{,}30$ V.

La courbe **b)** ne peut donc correspondre qu'à la réduction des ions cuivre (II).

2) À l'anode, oxydation des molécules d'eau selon :

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2$$

À la cathode, réduction des ions cuivre (II) selon :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$

Les réactions électrochimiques observées sont les plus faciles, d'un point de vue thermodynamique ; la cinétique n'intervient que pour augmenter la tension nécessaire, en particulier, à l'anode.

3) • La valeur *théorique* de $(V_a - V_c)_{I=0}$ se déduit de $(E(O_2/H_2O) - E(Cu^{2+}/Cu))$.

En admettant que les gaz se dégagent sous la pression atmosphérique et que : pH ≈ 0 ; $[Cu^{2+}] \approx 1$ mol.L^{-1}

$$(E(O_2/H_2O) - E(Cu^{2+}/Cu)) \approx (E^0(O_2/H_2O) - E^0(Cu^{2+}/Cu)) = 0{,}89\text{ V}$$

• $(V_a - V_c)_{I>0} = (E^0(O_2/H_2O) - E^0(Cu^{2+}/Cu)) + \eta_a(I) - \eta_c(I) + R\,.\,I = 2{,}44$ V.

• Pendant la durée Δt, l'électrolyseur reçoit l'énergie électrique W et produit la masse de cuivre $m(Cu)$.

$$W = (V_a - V_c)\,.\,I\,.\,\Delta t$$

$$m(Cu) = \rho_F\,.\,\frac{I\,.\,\Delta t}{2\,.\,\mathcal{F}}\,.\,M_{Cu}$$

La consommation massique d'énergie est le rapport $W/m(Cu)$:

$$\frac{2\,.\,\mathcal{F}\,.\,(V_a - V_c)}{\rho_F\,.\,M_{Cu}} = 8{,}72\text{ MJ.kg}^{-1} = 2{,}42\text{ kWh.kg}^{-1}$$

11 **1)** À 298 K, $E^0(Mg^{2+}/Mg) < 0 = E^0(H_3O^+/H_2)$.

La réaction d'équation :

$$Mg + 2\,H_3O^+ = Mg^{2+} + H_2(g) + 2\,H_2O$$

a une constante d'équilibre $K^0 > 1$.

$$\log_{10}K^0 = \frac{2\,.\left(E^0_{H_3O^+/H_2} - E^0_{Mg^{2+}/Mg}\right)}{0{,}06},$$

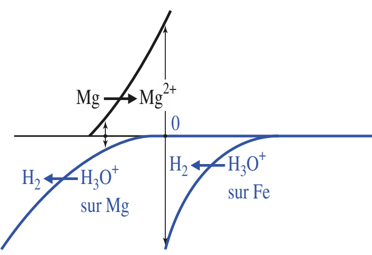
d'où $K^0 = 1{,}0\,.\,10^{79}$! Dans l'eau pure, H_3O^+ n'est pas une espèce majoritaire. La réaction est plutôt :

$$Mg + 2\,H_2O = Mg^{2+} + H_2(g) + 2\,HO^-$$

$$K'^0 = K^0\,.\,K_e^2 = 1{,}0\,.\,10^{51}\text{ !}$$

En admettant que le gaz H_2 se dégage sous la pression atmosphérique, voisine de p^0, la concentration d'équilibre de Mg^{2+} (= $\omega/2$) serait de 10^{17} mol.L^{-1} ! Le métal magnésium ne peut coexister ni avec l'eau, ni avec une solution acide.

2) Les expériences **a)** et **b)** mettent en évidence le *blocage cinétique* dû à une très forte surtension cathodique du couple H_3O^+/H_2O sur une surface de magnésium. Cette surtension qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement de H_2, est beaucoup plus faible sur le fer que sur le magnésium, ce qui permet l'attaque du métal magnésium.



En présence de fer, les phénomènes sont donc semblables à ceux qui interviennent dans les micropiles de corrosion.

3) Le fer peut être protégé de la corrosion par des anodes sacrificielles en magnésium.

12 **1)** Ammoniac NH_3 : n.o.(N) = – III ;

hydrazine N_2H_4 : n.o.(N) = – II.

NH_3 est un réducteur ; N_2H_4 est un ampholyte rédox.

2) a) b) • pH < 0,3 : $N_2H_6^{2+}$;

$$N_2H_6^{2+} = N_2 + 6\,H^+ + 4\,e^-$$

$$E_{N(0)/N(-II)} = E^0_{N_2/N_2H_6^{2+}} - 0{,}09\,.\,pH + 0{,}015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\,.\,\frac{c^0}{[N_2H_6^{2+}]}\right).$$

• 0,3 < pH < 7,9 : $N_2H_5^+$;

$$N_2H_5^+ = N_2 + 5\,H^+ + 4\,e^-$$

$$E_{N(0)/N(-II)} = -0{,}20 - 0{,}075\,.\,pH + 0{,}015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\,.\,\frac{c^0}{[N_2H_5^+]}\right).$$

• pH > 7,9 : N_2H_4 ;

$$N_2H_4 = N_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

$$E_{N(0)/N(-II)} = E^0_{N_2/N_2H_4} - 0{,}06\,.\,pH + 0{,}015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\,.\,\frac{c^0}{[N_2H_4]}\right).$$

Les potentiels standard des couples manquants sont déterminés par continuité.

• 0,3 < pH < 7,9 :

$$N_2H_5^+ = N_2 + 5\,H^+ + 4\,e^-$$

$$E^*_{N(0)/N(-II)} = -0{,}20 - 0{,}075\,.\,pH\text{ (V)}$$

• pH < 0,3 :

$$N_2H_6^{2+} = N_2 + 6\,H^+ + 4\,e^-$$

$$E^*_{N(0)/N(-II)} = -0{,}195 - 0{,}09\,.\,pH\text{ (V)}$$

• pH > 7,9 :

$$N_2H_4 = N_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

$$E^*_{N(0)/N(-II)} = -0{,}318 - 0{,}06\,.\,pH\text{ (V).}$$

3) a) Quel que soit le pH, le potentiel apparent du couple O_2/H_2O est supérieur à celui des couples N(0)/N(–II) : l'hydrazine ou ses ions peuvent donc réduire le dioxygène en eau : en éliminant le dioxygène dissous, on supprime une cause essentielle de corrosion.

b) En considérant que dans l'air, $p(O_2) \approx p_{atm}/5$: $x(O_2) = 4{,}67\,.\,10^{-6}$;

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(H_2O) + n(O_2) + \dots} \approx \frac{n(O_2)}{n(H_2O)} = \frac{m(O_2)}{m(H_2O)}\,.\,\frac{M_{H_2O}}{M_{O_2}}$$

Donc, dans 100 L :

$$m(O_2) = 0{,}83\text{ g}$$

c) L'équation de la réaction est :

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2\,H_2O$$

Donc $n(N_2H_4) = n(O_2)$.

$$V(N_2H_4) = x(O_2)\,.\,\frac{M_{N_2H_4}}{M_{H_2O}}\,.\,\frac{m(H_2O)}{\rho_{N_2H_4}} = 0{,}82\text{ cm}^3$$

13 **1)** Anode : $F^- \longrightarrow 1/2\,F_2(g) + e^-$

Cathode : $e^- + HF \longrightarrow 1/2\,H_2(g) + F^-$

Bilan : $HF \longrightarrow 1/2\,H_2(g) + 1/2\,F_2(g)$

$$\Delta_rG = 1/2\,.\,\mu(H_2(g)) + 1/2\,.\,\mu(F_2(g)) - \mu(HF(liq))$$

2) a) $\mu(HF, liq) = \mu(HF, g) = \mu^0(HF, g) + R\,.\,T\ln(p_{HF}/p^0)$

b) De même :

$$\mu(F_2, g) = \mu^0(F_2, g) + R\,.\,T\ln(p_{F_2}/p^0)$$

et : $$\mu(H_2, g) = \mu^0(H_2, g) + R\,.\,T\ln(p_{H_2}/p^0)$$

$$\Delta_rG = \frac{1}{2}\,.\,\mu^0(H_2, g) + \frac{1}{2}\,.\,\mu^0(F_2, g) - \mu^0(HF, g) + R\,.\,T\ln\left(\frac{\sqrt{p_{H_2}}\,.\,\sqrt{p_{F_2}}}{p_{HF}}\right)$$

Or :

$$\frac{1}{2}\,.\,\mu^0(H_2, g) + \frac{1}{2}\,.\,\mu^0(F_2, g) - \mu^0(HF, g) = -\Delta_fG^0(HF, g)$$

Donc :

$$\Delta_rG = -\Delta_fG^0(HF, g) + R\,.\,T\ln\left(\frac{\sqrt{p_{H_2}}\,.\,\sqrt{p_{F_2}}}{p_{HF}}\right)$$

3) À 358 K : $\Delta_fG^0(HF, g) = -271{,}28$ kJ.mol^{-1}

Les compartiments anodique et cathodique sont séparés pour éviter tout contact entre le difluor et le dihydrogène dont la réaction est explosive. Dans chaque compartiment :

$$p = p_{F_2} + p_{HF} = p_{H_2} + p_{HF}$$

$$\Delta_rG = -\Delta_fG^0(HF, g) + R\,.\,T\ln\left(\frac{p - p_{HF}}{p_{HF}}\right) = (271{,}28 + 9{,}2)\text{ kJ.mol}^{-1} = 280{,}48\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{358}(HF) = \frac{\Delta_rG}{\mathcal{F}} = 2{,}91\text{ V}$$

4) Sous la pression de 101,3 kPa, HF est un gaz ($T_{éb}$ = 19,5 °C) : son électrolyse est donc impossible ! En revanche, le mélange KF-2 HF est un solide dont la température de fusion T_{fus} est voisine de 75 °C : il est donc possible d'obtenir un liquide à une température facilement accessible et contrôlable. D'autre part, KF est dissocié en ions F^- et K^+, ce qui augmente la conductivité du milieu et diminue donc la chute ohmique de tension qui reste pourtant considérable dans ce procédé, car, en raison du danger de la réaction $H_2 + F_2$, on utilise un séparateur et un espacement important entre les électrodes.

5) La préparation du difluor par électrolyse d'une solution aqueuse de fluorure de potassium n'est pas pos-

Corrigé des exercices

sible, car l'oxydation anodique de l'eau, même avec une forte surtension ($\eta_a \approx 0{,}8$ V), a toujours lieu avant celle des ions fluorure : les ions fluorure ne sont pas *électroactifs* dans l'eau.

Remarque : La préparation de F_2 est considérée comme stratégique, car le difluor est indispensable à la préparation de l'uranium.

14 **1) a)** • À l'anode, deux oxydations peuvent avoir lieu :

$$3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + 2\,e^- + 1/2\,O_2 \qquad E^{*0} = 0{,}93 \text{ V à pH} = 5$$

$$2\,SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \qquad E^{*0} = 2{,}08 \text{ V.}$$

• À la cathode, deux réductions peuvent avoir lieu :

$$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O \qquad E^{*0} = -\,0{,}30 \text{ V à pH} = 5$$

$$Mn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn \qquad E = -\,1{,}17 \text{ V.}$$

b) Du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles à réaliser correspondent à l'électrolyse de l'eau : oxydation de H_2O et réduction des ions hydronium. La tension minimale correspondante serait de 1,23 V.

2) La surtension de dégagement de dihydrogène sur manganèse est si forte que la réduction de Mn^{2+} peut se dérouler plus rapidement que celle de H_3O^+. Pour observer l'oxydation de l'eau et la réduction de Mn^{2+}, $(V_a - V_c)_{I=0}$ doit être supérieur ou égal à :

$$(E(O_2/H_2O) - E(Mn^{2+}/Mn))$$

soit 2,1 V.

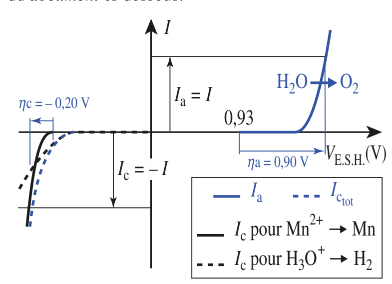
3) $(V_a - V_c)_{I>0} = (E(O_2/H_2O) - E(Mn^{2+}/Mn)) + \eta_a(I) - \eta_c(I) + R.I = 4{,}45$ V.

4) $m_{max}(Mn) = \dfrac{I\,.\,\Delta t}{2\,.\,\mathcal{F}}\,.\,M_{Mn} = 860$ kg.

5) • À la tension cathodique utilisée, on observe la réduction simultanée des ions H_3O^+ et Mn^{2+}. Une part de la charge traversant l'électrolyseur n'est donc pas utilisée pour produire du manganèse et la masse obtenue est inférieure à la masse maximale. Par définition du rendement faradique ρ_F :

$$\rho_F = m(Mn)/\,m_{max}(Mn) = 0{,}616$$

38 % du courant traversant la cathode correspond à la réduction des ions H_3O^+, d'où l'aspect des courbes $I(V)$ du *document* ci-dessous.



• Pendant la durée de Δt, l'électrolyseur reçoit l'énergie électrique W et produit la masse de manganèse $m(Mn)$.

$$W = (V_a - V_c)\,.\,I\,.\,\Delta t$$

$$m(Mn) = \rho_F\,.\,\frac{I\,.\,\Delta t}{2\,.\,\mathcal{F}}\,.\,M_{Mn}$$

• La consommation massique d'énergie est le rapport $W/m(Mn)$:

$$\frac{2\,.\,\mathcal{F}\,.\,(V_a - V_c)}{\rho_F\,.\,M_{Mn}} = 25{,}4 \text{ MJ.kg}^{-1} = 7{,}06 \text{ kWh.kg}^{-1}$$

15 **1) a)** Début de précipitation de $Cd(OH)_2$:

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}\,.\left(p\frac{[Cd^{2+}]_{in}}{c^0} - pK_{s1}\right) = 8{,}0$$

b) Dans tous les cas : $E_1 = E_1^0 + \dfrac{0{,}06}{2}\log\dfrac{[Cd^{2+}]}{c^0}$.

pH < 8 : $[Cd^{2+}] = [Cd^{2+}]_{in}$; $E_1 = -\,0{,}46$ V

pH > 8 : $\dfrac{[Cd^{2+}]}{c^0} = \dfrac{K_{s1}}{K_e^2}\,.\,\dfrac{h^2}{c^{0\,2}} = 10^{14-2pH}$;

$E^{*0} = (0{,}02 - 0{,}06.pH)$ V.

2) a) Début de précipitation de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$:

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}\,.\left(p\frac{[Ni^{2+}]_{in}}{c^0} - pK_{s2}\right) = 7{,}0$$

b) Dans tous les cas, Ni_2O_3/Ni^{2+} :

$$Ni_2O_3 + 6\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni^{2+} + 3\,H_2O$$

D'où :

$$E_2 = 1{,}74 + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\left(\frac{h}{c^0}\right)^6\,.\left(\frac{c^0}{[Ni^{2+}]}\right)^2\right)$$

pH < 7 : $[Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]_{in}$; $E_2 = 1{,}86 - 0{,}18.pH$ (V).

pH > 7 : $\dfrac{[Ni^{2+}]}{c^0} = \dfrac{K_{s2}}{K_e^2}\,.\,\dfrac{h^2}{c^{0\,2}} = 10^{12-2pH}$;

$E_2 = 1{,}02 - 0{,}06.pH$ (V).

3) a) Quel que soit le pH, E_2 est supérieur à E_1 : la borne positive de l'accumulateur est donc l'électrode recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3.

(2) Pôle positif = cathode

$$Ni_2O_3(s) + 3\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,HO^-$$

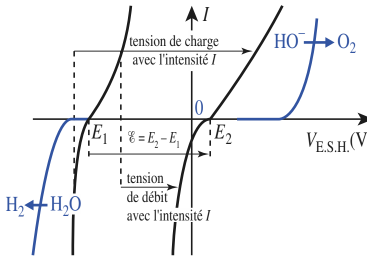
(1) Pôle négatif = anode

$$Cd(s) + 2\,HO^- \longrightarrow 2\,e^- + Cd(OH)_2(s)$$

Bilan :

$$Ni_2O_3(s) + 3\,H_2O + Cd(s) \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s)$$

b) Dans une solution aqueuse de potasse concentrée, pH > 8 et $\mathcal{E} = E_2 - E_1 = 1{,}00$ V ; $\mathcal{E}$ est indépendant du pH et donc de la concentration en potasse.



c) Même en l'absence de résistance interne, la tension de fonctionnement est toujours inférieure à la f.é.m. à cause des surtensions : η_a augmente V_1, tandis que η_c diminue V_2.

4) a) Pour recharger un accumulateur, on le relie, par un montage en opposition, à un générateur de tension continue dont la f.é.m. est supérieure à celle de l'accumulateur ; on effectue ainsi une électrolyse, inverse de la réaction de fonctionnement :

(2) relié au pôle positif du chargeur = anode

$$2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,HO^- \longrightarrow Ni_2O_3(s) + 3\,H_2O + 2\,e^-$$

(1) relié au pôle négatif du chargeur = cathode

$$2\,e^- + Cd(OH)_2(s) \longrightarrow Cd(s) + 2\,HO^-$$

Bilan :

$$2\,Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s) \longrightarrow Ni_2O_3(s) + 3\,H_2O + Cd(s)$$

η_a augmente V_2, tandis que η_c diminue V_1 : la tension de charge est toujours supérieure à la f.é.m. de l'accumulateur que l'on charge.

Si la tension de charge est trop forte, on peut provoquer l'électrolyse de l'eau :

(2) relié au pôle positif du chargeur = anode

$$2\,HO^- \longrightarrow 1/2\,O_2(g) + H_2O + 2\,e^-$$

(1) relié au pôle négatif du chargeur = cathode

$$2\,e^- + 2\,H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2\,HO^-$$

Bilan :

$$H_2O \longrightarrow H_2(g) + 1/2\,O_2$$

b) L'accumulateur étant scellé, les gaz formés s'accumulent à l'intérieur et créent une surpression, ce qui peut être dangereux, d'autant plus que H_2 est très inflammable.

En théorie, c'est-à-dire sans tenir compte des surtensions, l'électrolyse de l'eau a lieu dès que $V_2 - V_1$ dépasse 1,23 V, mais les surtensions portent cette valeur à 1,8 V environ ; pour recharger rapidement l'accumulateur, il suffit de choisir $(V_2 - V_1)$ de l'ordre de 1,6 V : le courant de recharge peut avoir une forte intensité $((V_2 - V_1) >> (E_2 - E_1))$ sans provoquer la réaction parasite d'électrolyse de l'eau.

16 **1)** Tige de fer : $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$

tige de cuivre : $2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,HO^-$

Si l'expérience se poursuit pendant une durée suffisante, la tige de fer disparaît par oxydation. L'attaque est plus rapide si les deux tiges sont reliées, car il y a formation d'une micropile ; la présence d'ions dans la solution réduit la résistance de la micropile et rend l'oxydation plus rapide.

2) Bécher 1 : $1/2\,O_2 + 2\,e^- + H_2O \longrightarrow 2\,HO^-$

la phénolphtaléine vire au rose.

Bécher 2 : $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$

il y a apparition de la coloration bleue.

La tige de fer qui est en présence de dioxygène n'est pas corrodée, alors que celle qui n'est pas en présence de dioxygène est corrodée.

3) *cf.* cours.

4) La partie corrodée est celle qui est la moins aérée, c'est-à-dire celle qui est la plus profondément immergée. Le laiton accélère la corrosion, alors que le zinc l'empêche

Corrigé des exercices

17 **A. 1) a)** Pour le couple rédox de demi-réaction électronique :

$$\alpha \text{ Ox} + n\,e^- + m\,H^+(aq) = \beta \text{ Réd} + q\,H_2O$$

$$E = E^0 - \frac{m}{n} \cdot \alpha(T) \cdot pH + \frac{\alpha(T)}{n} \cdot \log_{10}\frac{(a_{Ox})^{\alpha}}{(a_{Réd})^{\beta}}$$

avec $\alpha(T) = \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{F}$

b) O_2 (g) / H_2O : $\boldsymbol{E = 1{,}23}$ **V**; Cu^{2+} (aq) / Cu (s) : $\boldsymbol{E = 0{,}28}$ **V** ; Zn^{2+}(aq) / Zn (s) : $\boldsymbol{E = -0{,}82}$ **V**

2) Diagramme E - pH : voir dans le cours le diagramme de l'élement cuivre au *chapitre* 7 et celui de l'élément zinc au *chapitre* 8.

3) Demi-équation électronique pour la frontière CD :

$$2\,Cu^{2+}\,(aq) + H_2O + 2\,e^- = Cu_2O\,(s) + 2\,H^+\,(aq)$$

Donc $m = -2$ et $n = 2$. La pente σ_{CD} du segment est :

$$\sigma = \frac{m}{n} \cdot \alpha(T) = +0{,}06 \text{ V}$$

4) a) D'après le diagramme : à pH = 1, Zn^{2+} et Cu^{2+} ; à pH = 14, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (aq) et $Cu(OH)_2$ (s).

b) Lors du passage de pH = 1 à pH = 14 :

$$Cu^{2+} + 2\,HO^- \longrightarrow Cu(OH)_2\,(s)$$

$$Zn^{2+} + 2\,HO^- \longrightarrow Zn(OH)_2\,(s)$$

puis $Zn(OH)_2\,(s) + 2\,HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$

Cette solution basique n'est pas utilisable car le cuivre est presque entièrement précipité.

B) 1) a) Par définition, le courant rentre dans la solution par l'anode : le pôle positif du générateur (qui impose le sens du courant dans le circuit) doit donc être connecté à l'anode, ce qui correspond à $\mathcal{E}$ positif.

b) Trois réductions cathodiques :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu\,(s) \qquad (1)$$

$$Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn\,(s) \qquad (2)$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2\,(g) \qquad (3)$$

c) En admettant que ni les anions de la solution, ni le matériau de l'électrode n'interviennent, la seule oxydation anodique est celle du solvant eau selon :

$$H_2O \longrightarrow 1/2\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-$$

2) À la cathode, dépôt de cuivre ; à l'anode, dégagement de dioxygène.
D'après le diagramme E-pH, à pH = 1 :

$$\mathcal{E} = E(O_2/H_2O) - E(Cu^{2+}/Cu) \approx 1{,}17 - 0{,}28 = 0{,}89 \text{ V}.$$

3) Pour obtenir un dépôt de laiton sur la pièce, il faut réduire *simultanément* les ions Zn^{2+} et Cu^{2+}. La plus petite valeur de $\mathcal{E}$ est :

$$\mathcal{E} = E(O_2/H_2O) - E(Zn^{2+}/Zn) = 1{,}17 - (-0{,}82) = 1{,}99 \text{ V}$$

Remarque : Ces valeurs ne prennent pas en compte les surtensions ; si l'on tient compte de la surtension anodique ($\eta_a \approx 0{,}8$ V) pour l'oxydation de l'eau, il faut au moins 1,7 V pour le dépôt de cuivre et 2,8 V pour obtenir les deux dépôts.

La « réaction parasite » est la réduction cathodique des protons selon : $2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$ (3)
Conditions non satisfaisantes car :
(1) la réaction parasite réduit le rendement faradique de l'opération ;
(2) le dégagement gazeux provoqué par la réaction parasite peut rendre le dépôt peu adhérent ;
(3) compte tenu de l'écart entre les tensions de dépôt du cuivre et du zinc, le cuivrage est beaucoup plus rapide que le zingage.

C) 1) a) $Cu_2O\,(s) + H_2O = 2\,Cu^+\,(aq) + 2\,HO^-\,(aq)$ peut également être écrit :

$$Cu_2O\,(s) + 2\,H^+ = 2\,Cu^+\,(aq) + H_2O$$

Cu^+ (aq) est donc un acide dont la base conjuguée est l'oxyde Cu_2O (s).

b) À pH = 14 et en négligeant ξ_V, $\omega = 1{,}0$ mol . L^{-1} ; la solubilité s de Cu_2O est : $s = 5 \cdot 10^{-16}$ mol . L^{-1}

2) a) CN^- majoritaire par rapport à son acide conjugué HCN pour pH > pK_a = 9,3. C'est le cas à pH = 14.

b) Équation de la dissolution de Cu_2O (s) dans la solution d'ions cyanure :

$$Cu_2O\,(s) + 6\,CN^-\,(aq) + H_2O = 2\,Cu(CN)_3^{2-}\,(aq) + 2\,HO^-\,(aq)$$

$K'_s = K_s \cdot (K_d)^{-2} = 10^{27,2} = \boldsymbol{1{,}58 \cdot 10^{27}}$

L'oxyde de cuivre(I) est très soluble en milieu cyanure.

c) $$K'_s = \frac{\left[Cu(CN)_3^{2-}\right]^2 \cdot w^2}{[CN^-]^6} = \frac{s'^2 \cdot (1 + s')^2}{(1 - 3\,s')^6}$$

$K'_s = 10^{27,2}$, réaction quantitative. Le facteur limitant la solubilité de Cu_2O (s) est la concentration initiale en ions cyanure.
Pour $[CN^-]_0 = 1$ mol . L^{-1}, $s' = 0{,}33$ mol . L^{-1} et $[CN^-]_{éq} = 2{,}23 \cdot 10^{-5}$ mol . L^{-1}

3) a) Demi-équation rédox du couple : $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (aq) / Cu (s) :

$$Cu(CN)_3^{2-} + e^- = Cu + 3\,CN^-$$

$$E_{I/0} = E^0\,(Cu^+/Cu) + 0{,}06 \log \frac{[Cu^+]}{c^0}$$

$$= E^0\,(Cu^+/Cu) + 0{,}06 \log K_d + 0{,}06 \log \frac{\left[Cu(CN)_3^{2-}\right] \cdot c^{0\,2}}{[CN^-]^3}$$

Par identification :

$$E^0(Cu(CN)_3^{2-}/Cu) = E^0\,(Cu^+/Cu) + 0{,}06 \log K_d = -1{,}196 \text{ V}$$

b) Potentiel d'une solution contenant Cu (s), $[Cu(CN)_3]^{2-}$ à 10^{-2} mol . L^{-1} et CN^- à 1 mol . L^{-1} à pH = 14 :

$$E([Cu(CN)_3]^{2-}/Cu) = -1{,}316 \text{ V}$$

Frontière entre les domaines de Cu (s) et de $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (aq) : segment horizontal d'ordonnée – 1,32 V.

c) À pH = 14 et en présence d'ions cyanure, les potentiels rédox des couples $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (aq) / Cu (s) et $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (aq) / Zn (s) sont voisins : l'électrolyse permet donc de déposer les deux métaux en quantités comparables.

d) À pH = 14, le potentiel du couple H^+(aq) / H_2 est de – 0,84 V. On observe donc, en compétition avec la codéposition, la réduction cathodique de l'eau selon :

$$2\,H_2O + 2\,e^- = H_2 + 2\,HO^-\,(aq) \qquad (3)$$

Le produit « parasite » est donc H_2 comme précédemment. Dans la pratique, cette espèce est éliminée de la pièce en dernière étape.

18 **1)** • Oxydation du métal zinc :

$$Zn + 2\,NH_4^+ \longrightarrow [Zn(NH_3)_2]^{2+} + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

L'électrode de zinc constitue l'anode.

• Réduction de MnO_2 en MnOOH selon :

$$MnO_2 + 1\,e^- + H^+ \longrightarrow MnOOH$$

L'électrode de graphite constitue la cathode de la pile.

2) La f.é.m. standard de la pile est égale à la différence des potentiels standard rédox, soit :

$$e^0 = 1{,}16 - (-0{,}89) = \mathbf{2{,}05\ V}$$

3) Lorsque la pile débite, le pH à l'anode diminue puisque la réaction anodique fournit des ions H^+.
Lorsque la pile est partiellement déchargée, la solution anodique est suffisamment acide pour que l'anode en zinc soit directement attaquée par cette solution selon :

$$2\,H^+ + Zn \longrightarrow H_2 + Zn^{2+}$$

L'augmentation de pression à l'intérieur de la pile est due à la formation de dihydrogène gazeux.
Si le zinc est très pur, on observe le *blocage cinétique* de cette réaction grâce à la très forte surtension cathodique du couple H^+ / H_2 sur une surface de zinc.
Cette surtension, qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement de H_2, est beaucoup plus faible sur le fer que sur le zinc, ce qui permet l'attaque rapide du métal zinc en présence de fer.

Annexe

Quelques potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C

oxydant	réducteur	E^0(V)	oxydant	réducteur	$E°$(V)
F_2(g)	F^-	2,87	O_2(g)	H_2O_2	0,68
O_3(g)	O_2(g)	2,08	PbO_2	Pb	0,63
$S_2O_8^{2-}$	HSO_4^-	2,08	I_2(aq)	I^-	0,62
Co^{3+}	Co^{2+}	1,80	Cu^{2+}	Cu	0,34
H_2O_2	H_2O	1,77	HSO_4^-	SO_2(g)	0,17
Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,74	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,15
MnO_4^-	MnO_2	1,69	S	H_2S	0,14
BrO_3^-	$Br_2(\ell)$	1,52	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51	H_3O^+	H_2	0,00
Cl_2(g)	Cl^-	1,36	Pb^{2+}	Pb	– 0,13
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33	Sn^{2+}	Sn	– 0,14
MnO_2	Mn^{2+}	1,24	Ni^{2+}	Ni	– 0,25
O_2(g)	H_2O	1,23	Co^{2+}	Co	– 0,29
IO_3^-	I_2(aq)	1,20	Cd^{2+}	Cd	– 0,40
$Br_2(\ell)$	Br^-	1,09	Fe^{2+}	Fe	– 0,44
HNO_2	NO(g)	0,98	CO_2(g)	$H_2C_2O_4$	– 0,49
NO_3^-	NO(g)	0,96	Zn^{2+}	Zn	– 0,76
NO_3^-	HNO_2	0,94	Mn^{2+}	Mn	– 1,17
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	0,91	Al^{3+}	Al	– 1,67
Hg^{2+}	$Hg(\ell)$	0,85	H_2(g)	H^-	– 2,26
Ag^+	Ag	0,80	Mg^{2+}	Mg	– 2,37
Hg_2^{2+}	$Hg(\ell)$	0,79	Na^+	Na	– 2,71
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77	Li^+	Li	– 3,04

Index

A, B
Activité 19
Adiabatique 8
Affinité chimique 55, 161
Anode 195
Anode sacrificielle 222
Approximation d'Ellingham 37, 124
Avancement 66
Azéotrope 109
Blende 149

C
Calcine 149
Capacité thermique 33
Cathode 195
Cellule électrochimique 160
Cémentation 202 211
Chaleur latente 23
Changement de phase 23
Coefficient de dissociation 67
Colonnes à distiller 111, 112
Colonnes à plateaux 111
Condition d'équilibre 57
Condition d'évolution 56
Constante d'équilibre K^0 59
Constituant chimique 7
Contre-électrode 197
Corps pur 18, 99
Corrosion 215, 218
Corrosion différentielle 218
Corrosion humide 215
Corrosion par voie sèche 134
Corrosion uniforme 216
Courbe d'ébullition 102
Courbe de refroidissement 104
Courbe de rosée 103
Courbe intensité-potentiel 197

D
Demi-pile 160
Densité d'un gaz 67
Déplacement d'équilibre 79
Diagramme d'Ellingham 125
Diagramme $E = f(\text{pH})$ 159
Dioxygène 122
Distillat 111
Distillation fractionnée 110
Domaine d'existence 166
Domaine de prédominance 166

E
$E = f(\text{pH})$ de l'eau 167
$E = f(\text{pH})$ du cuivre 179, 181
$E = f(\text{pH})$ du fer 170
$E = f(\text{pH})$ du zinc 208
Électrode 160
Électrode de référence 197
Électrode de travail 197
Électrolyse 203
Électrozingage 222
Énergie libre 13
Enthalpie libre 13
Enthalpie libre standard de réaction 41
Enthalpie standard de réaction 36
Entraînement à la vapeur 114
Entropie 10
Entropie molaire 34
Entropie standard de réaction 39
Équilibre liquide – vapeur 99
Équilibres simultanés 91
Équilibres successifs 89
État standard 9
État standard de référence 9

F
Facteur d'équilibre 75
Flottation 149
Fonction d'état 7
Fondant 150
Formule de Nernst 165
Fraction massique 100
Fraction molaire 100

G
Galvanisation 222
Goutte d'Evans 218
Grandeur de réaction 34
Grandeur de transfert 8
Grandeur extensive 6
Grandeur intensive 6
Grandeur molaire partielle 15
Grandeur standard de formation 44
Grandeurs molaires standard 32
Grillage 149

H
Halogénures 144
Hétéroazéotrope 113
Hétérogène 7
Homogène 7
Hydrodistillation 114
Hydrométallurgie 146
Hydrométallurgie du zinc 208, 211

I
Identité d'Euler 16
Immunité 218
Inégalité de Clausius 11
Inhomogène 7
Isentropique 12
Isobare 8
Isochore 8
Isotherme 8

L, M
Liquation 150
Lixiviation 208, 211
Loi de Faraday 204
Loi de Kirchhoff 37
Loi de le Chatelier 83
Loi de Raoult 105
Loi de Van't Hoff 82
Mélange idéal 15
Métallurgie extractive 146
Micropile 219
Miscibilité totale 101

O, P
Oxydant 160
Oxydes 122, 133
Oxydes de carbone 141
Oxydes de fer 143
Palier de diffusion 200
Parkérisation 220
Passivité 218
Phase 6
Potentiel chimique 17
Potentiel chimique standard 19
Potentiel redox standard 164
Pression de corrosion 135
Pression standard 9
Pyrométallurgie 146
Pyrométallurgie du zinc 149

Q, R
Quotient de réaction Q 59
Réaction électrochimique 195
Réaction standard de formation 44
Rectification 111
Réducteur 160
Réducteur industriel 147
Réduction électrochimique 146
Relation de Clapeyron 24
Relation de Gibbs – Helmholtz 14
Relation de Guldberg et Waage 62
Relation de Van't Hoff 61
Résidu 111
Rupture d'équilibre 80, 88

S, T
Second principe 10
Sulfures 145
Surtension 199
Système binaire 100
Système électrochimique 199
Système lent 199
Système rapide 199
Taux d'avancement 66
Température d'inversion 60
Température de corrosion 135
Théorème de Schwarz 7
Théorème des moments chimiques 106
Transformation irréversible 8
Transformation renversable 8
Transformation réversible 8
Troisième principe 12

V
Variable d'état 7
Variance 75
Vitesse de réaction 195

Classification périodique

légende

masse molaire atomique en g . mol $^{-1}$ (1)	9,0
symbole (2)	Be
numéro atomique	4
nom	Béryllium

notes : (1) basé sur le ^{12}C
(2) état physique du corps pur simple à 25 °C et 1,013 bar :
noir = solide ; **rouge** = gaz ; **vert** = liquide ; **magenta** = préparé par synthèse

période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1,0 H 1 Hydrogène																	4,0 He 2 Hélium
II	6,9 Li 3 Lithium	9,0 Be 4 Béryllium											10,8 B 5 Bore	12,0 C 6 Carbone	14,0 N 7 Azote	16,0 O 8 Oxygène	19,0 F 9 Fluor	20,2 Ne 10 Néon
III	23,0 Na 11 Sodium	24,3 Mg 12 Magnésium											27,0 Al 13 Aluminium	28,1 Si 14 Silicium	31,0 P 15 Phosphore	32,1 S 16 Soufre	35,5 Cl 17 Chlore	39,9 Ar 18 Argon
IV	39,1 K 19 Potassium	40,1 Ca 20 Calcium	45,0 Sc 21 Scandium	47,9 Ti 22 Titane	50,9 V 23 Vanadium	52,0 Cr 24 Chrome	54,9 Mn 25 Manganèse	55,8 Fe 26 Fer	58,9 Co 27 Cobalt	58,7 Ni 28 Nickel	63,5 Cu 29 Cuivre	65,4 Zn 30 Zinc	69,7 Ga 31 Gallium	72,6 Ge 32 Germanium	74,9 As 33 Arsenic	79,0 Se 34 Sélénium	79,9 Br 35 Brome	83,8 Kr 36 Krypton
V	85,5 Rb 37 Rubidium	87,6 Sr 38 Strontium	88,9 Y 39 Yttrium	91,2 Zr 40 Zirconium	92,9 Nb 41 Niobium	95,9 Mo 42 Molybdène	99 Tc 43 Technétium	101,1 Ru 44 Ruthénium	102,9 Rh 45 Rhodium	106,4 Pd 46 Palladium	107,9 Ag 47 Argent	112,4 Cd 48 Cadmium	114,8 In 49 Indium	118,7 Sn 50 Etain	121,8 Sb 51 Antimoine	127,6 Te 52 Tellure	126,9 I 53 Iode	131,3 Xe 54 Xénon
VI	132,9 Cs 55 Césium	137,3 Ba 56 Baryum	138,9 La 57 Lanthane	178,5 Hf 72 Hafnium	180,9 Ta 73 Tantale	183,9 W 74 Tungstène	186,2 Re 75 Rhénium	190,2 Os 76 Osmium	192,2 Ir 77 Iridium	195,1 Pt 78 Platine	197,0 Au 79 Or	200,6 Hg 80 Mercure	204,4 Tl 81 Thallium	207,2 Pb 82 Plomb	209,0 Bi 83 Bismuth	210 Po 84 Polonium	210 At 85 Astate	222 Rn 86 Radon
VII	223 Fr 87 Francium	226 Ra 88 Radium	227 Ac 89 Actinium															

VI	140,1 Ce 58 Cérium	140,9 Pr 59 Praséodyme	144,2 Nd 60 Néodyme	145 Pm 61 Prométhium	150,4 Sm 62 Samarium	152,0 Eu 63 Europium	157,3 Gd 64 Gadolinium	158,9 Tb 65 Terbium	162,5 Dy 66 Dysprosium	164,9 Ho 67 Holmium	167,3 Er 68 Erbium	168,9 Tm 69 Thulium	173,0 Yb 70 Ytterbium	175,0 Lu 71 Lutétium
VII	232,0 Th 90 Thorium	231,0 Pa 91 Protactinium	238,0 U 92 Uranium	237,0 Np 93 Neptunium	242 Pu 94 Plutonium	243 Am 95 Américium	247 Cm 96 Curium	247 Bk 97 Berkélium	251 Cf 98 Californium	254 Es 99 Einsteinium	253 Fm 100 Fermium	256 Md 101 Mendélévium	254 No 102 Nobélium	257 Lr 103 Lawrencium

NOUVEAU PROGRAMME

H Prépa *La collection de référence des classes préparatoires scientifiques*

Chimie

2e année MP-MP* PT-PT*

1. Enthalpie libre et potentiel chimique
2. Grandeurs standard
3. Affinité chimique
4. Équilibre chimique
5. Équilibre liquide-vapeur
6. Oxydoréduction en phase sèche
7. Oxydoréduction en solution aqueuse
8. Phénomènes de corrosion

www.hachette-education.com

14/5642/5



